Cadernos dos Cursinhos Pré-Universitários da UNESP

Antonio Francisco Marques
Maria da Graça Mello Magnoni
Editores

Ciências da Natureza
Química

Amadeu Moura Bego
Organizador

Volume 5

unesp
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

PROEX
PRÓ-REITORIA DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

CULTURA ACADÊMICA
Editora

Cadernos dos Cursinhos Pré-Universitários da Unesp

Antonio Francisco Marques
Maria da Graça Mello Magnoni
Editores

Ciências da Natureza
Química

Amadeu Moura Bego
Organizador

Volume 5

São Paulo
2016

PROEX
PRÓ-REITORIA DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

CULTURA ACADÊMICA Editora

unesp
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Realização
Pró-Reitoria de Extensão – PROEX
Rua Quirino de Andrade, 215 – 10º andar
São Paulo, CEP 01049-010 – SP
Tel (11) 5627-0264

Reitor
Julio Cezar Durigan

Vice-reitor
Eduardo Kokubun

Pró-reitora de Extensão Universitária
Mariângela Spotti Lopes Fujita

Pró-reitora de Pesquisa
Maria José Soares Mendes Giannini

Pró-reitor de Graduação
Laurence Duarte Colvara

Pró-reitora de Pós-Graduação
Lourdes Aparecida Martins dos Santos-Pinto

Pró-reitor de Administração
Carlos Antonio Gamero

Secretária Geral
Maria Dalva Silva Pagotto

Produção planejada pelo Projeto "Inovação nos processos de gestão e pedagógico dos Cursos Pré-Vestibulares da Unesp"

Diagramação e capa
Edevaldo Donizeti dos Santos

Impressão e acabamento: Gráfica FCL/Araraquara

Revisão
Élide Feres
Maria Luzinete Euclides
Rony Farto Pereira

Conselho Editorial da PROEX - Unesp
Profa. Dra. Maria Candida Soares Del Masso (FFC / Marília)
Prof. Dr. Claudio César de Paiva (FCL / Araraquara)
Profa. Dra. Márcia Pereira da Silva (FCHS / Franca)
Profa. Dra. Rosane Michelli de Castro (FFC / Marília)
Sra. Angela de Jesus Amaral (PROEX / Reitoria)
Sr. Oscar Kazuyuki Kogiso (ICT / São José dos Campos)

Coordenação geral
Profa. Dra. Mariângela Spotti Lopes Fujita

Editores
Prof. Dr. Antonio Francisco Marques
Profa. Dra. Maria da Graça Mello Magnoni

Organização
Amadeu Moura Bego

Colaboradores:
Luiz Antonio Andrade de Oliveira
Marco Aurélio Cebim
Felipe Ibanhi Pires
Lucas Angelo Chalub de Oliveira
Gabriela Agostini
Tarso Bortolucci Ferrari

C569 Ciências da natureza : química / Amadeu Moura Bego, organizador. – [2. ed.] – São Paulo : Cultura Acadêmica, 2016.

276 p. : il. - (Cadernos dos cursinhos pré-universitários da Unesp ; 5)

Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7983-824-8

1. Química (Ensino médio) – Estudo e ensino. 2. Química nuclear. 3. Ligações químicas. 4. Termoquímica. 5. Compostos de carbono. 6. Universidades e faculdades - Vestibular. I. Bego, Amadeu Moura. II. Série.

CDD 540.07

Prefácio

A ideia de construção dos conteúdos disciplinares dos 6 cadernos que compõem a 2° Edição do conjunto do material didático a ser utilizado pelos Cursinhos Pré-Universitários[1] surgiu desde o início da gestão, em 2013, durante proveitosas discussões em reuniões com os professores e estudantes na condição, respectivamente, de coordenadores e tutores. Havia, naquela ocasião, uma grande preocupação com relação à disponibilidade do material didático de um ano vigente para um próximo ano, considerando-se a provisão orçamentária. Além disso, havia um desejo dos envolvidos por conteúdos que mais se aproximassem do contexto social e educacional dos cursistas provenientes da escola pública e de famílias de baixa renda, para promover, de modo mais abrangente, a inclusão em um contexto de aquisição e de construção de conhecimentos necessários ao ingresso em cursos de graduação ou no mercado de trabalho, mediante participação em concursos.

O grande desafio da existência dos Cursinhos Pré-Universitários da UNESP sempre foi a oferta do material didático com os conteúdos disciplinares necessários, de um lado, para facilitar o processo comunicativo entre professor e cursista na sala de aula e, de outro, para orientar a ==aprendizagem do cursista fora da sala de aula. Portanto, o material didático é o instrumento que orienta o processo de aquisição e construção do conhecimento dos cursistas dos Cursinhos Pré-Universitários, em um curto período de tempo, com finalidade definida de ingresso em concursos e, ainda, a fim de propiciar sua inclusão. Nesse sentido, discutiu-se a viabilidade de a UNESP construir material didático próprio, dadas as características únicas de distribuição regional multicampus e da evolução histórica de seus Cursinhos Pré-Universitários, atualmente Subprograma de extensão "Cursinhos Pré-Universitários da UNESP", do programa de extensão "Divulgação, Orientação e Informação Profissional".

Antes de sua concretização, essa discussão levou em consideração resultados de outras iniciativas da Pró-Reitoria de Extensão - PROEX - na tentativa de realizar parcerias com editoras comerciais e de organizações não governamentais, dedicadas a cursinhos populares e comunitários, que, após negociações, revelaram impossibilidade de execução.

[1] Atualmente, existem 27 Cursinhos Pré-Universitários UNESP e 4 Cursinhos em convênios com Prefeituras, em funcionamento, localizados em 23 cidades do interior paulista, junto a Unidades Universitárias da UNESP. O modelo implantado atende a alunos regulares e egressos da rede pública de ensino e oferece aulas ministradas por graduandos dos diversos cursos da UNESP – bolsistas e voluntários –, que visam a suprir lacunas de formação de alunos regulares do 3º ano e egressos do ensino médio, com vistas a oferecer reforço de ensino e preparo para o ingresso e permanência na universidade. Para isso, a UNESP, por meio da Pró-Reitoria de Extensão Universitária, mantém um Programa Institucional com bolsas de extensão universitária para alunos de seus cursos de graduação atuarem como tutores de ensino.

A proposta de construção do material didático, após debates, foi acolhida por Grupo de Pesquisa da Faculdade de Ciências do Câmpus de Bauru, com inserção e experiência na coordenação de Cursinho Pré-Universitário, o qual elaborou o "Projeto de produção, manutenção e atualização de material didático-pedagógico".

O Projeto, coordenado pela Pró-Reitoria de Extensão Universitária e elaborado pelos Professores Doutores Antonio Francisco Marques e Maria da Graça Mello Magnoni, da Faculdade de Ciências do Campus de Bauru, foi concebido com o objetivo de organizar, adequar e disponibilizar cadernos com os conteúdos curriculares das diversas áreas do conhecimento para as atividades pedagógicas nos cursinhos pré-universitários da UNESP, nas seguintes áreas do conhecimento: "Linguagens e Códigos", "Matemática", "Biologia", "Química", "Física", "Ciências Humanas" e o "Caderno de Material Complementar e de Apoio".

No ano de 2015, foram construídos os conteúdos das áreas de conhecimento que resultaram na publicação da 1° Edição com seus 5 cadernos: Linguagens e Códigos, Matemática, Ciências da Natureza, Ciências Humanas e Material de Apoio.

A 2° Edição contemplou a atualização, reformulação e inclusão dos conteúdos para publicação dos cadernos, em 2016. Nesta nova edição, o Caderno 3 - Ciências da Natureza que reunia as áreas de Biologia, Química e Física, foi segmentado em três cadernos e cada uma destas áreas se constituiu em um caderno independente.

Não restam dúvidas de que a publicação destes Cadernos representa um passo dado de grande relevância para o aprimoramento dos Cursinhos Pré-Universitários, mas também, de alta responsabilidade social, porquanto deverá influenciar a inclusão, conforme preconiza a Política Nacional de Extensão e a Política de Extensão da UNESP.

Dessa forma, os cadernos serão o instrumento principal da política pedagógica do Subprograma de Extensão "Cursinhos Pré-Universitários da UNESP", com a proposta de unificar a orientação pedagógica dos 27 Cursinhos Pré-Universitários e, ao mesmo tempo, dar visibilidade a essa importante ação de extensão universitária de grande espectro e impacto social, no interior do Estado de São Paulo que, smj, é única no Brasil entre as IES.

Pela atuação dos Professores editores Antonio Francisco Marques e Maria da Graça M. Magnoni, dos autores e dos colaboradores, agradecemos o empenho, esforço e dedicação, ao assumirem a responsabilidade de criação e atualização constante dos conteúdos dos Cadernos que, decisivamente, eleva o patamar de qualidade no atendimento das demandas pelos Cursinhos.

Faz-se mister destacar o apoio incondicional da Reitoria da UNESP, nas pessoas do Prof. Dr. Julio Cezar Durigan, Reitor, e Prof. Dr. Eduardo Kokubun,

Vice-Reitor, na idealização e fortalecimento dos Cursinhos Pré-Universitários, o que facilitou a condução de todos os trabalhos de organização da publicação.

Finalmente, é preciso salientar a valiosa atuação dos Cursinhos Pré-Universitários na extensão universitária da UNESP, com resultados de impacto na transformação da realidade social da comunidade externa à Universidade.

Mariângela Spotti Lopes Fujita
Pró-Reitora de Extensão Universitária da Unesp

Apresentação

Apresentamos a 2ª edição da coletânea de cadernos dos Cursinhos Pré-Vestibulares da Unesp.

Considerando a realidade concreta do Ensino Médio e os desafios que ele representa aos poderes públicos, os cursinhos pré-vestibulares apresentam uma ação em prol da democratização do ensino superior brasileiro, na tentativa de minimizar uma realidade histórica e socialmente perversa, que exclui milhões de brasileiros das classes desfavorecidas da participação e ou da aprovação nos concursos vestibulares para ingresso nas universidades públicas. Orientados pela lógica do direito à educação, os cursinhos pré-universitários constituem, então, situações emergenciais enquanto o Estado e a sociedade brasileira não garantirem uma educação básica de qualidade para todos.

Tendo em vista que os Cursos Pré-Universitários da UNESP visam atender às demandas educacionais dos egressos e concluintes do último ano do ensino médio público, os editores e coordenadores dos cadernos optaram pelos conteúdos propostos para a avaliação do ENEM.

Esta edição é uma revisão da edição anterior com ampliação dos conteúdos nas áreas de conhecimento de Linguagem, Matemática, Ciências Naturais, ficando este último subdividido em três cadernos.

Ao permitir à Universidade atender parte dos seus objetivos, o Projeto proporciona ganhos aos seus docentes e discentes. Os alunos dos diferentes cursos ou licenciaturas, na situação de bolsistas e voluntários, têm a possibilidade de ampliar seus conhecimentos ao organizar didaticamente todo o processo de ensino destinado aos cursistas, envolvendo principalmente os conteúdos e as metodologias em função dos diferentes grupos atendidos. Os demais graduandos, não envolvidos diretamente com o Cursinho, são beneficiados mediante a socialização das experiências pelos colegas bolsistas do Projeto, quando em sala de aula, ampliando as relações e vínculos com as atividades práticas na Educação Básica, etapa do ensino para a qual muitos estão em processo de formação.

A situação de aprendizagem para os discentes direta e indiretamente envolvidos ultrapassa, então, os limites dos saberes e práticas curriculares dos conhecimentos específicos, envolvendo experiências relativas às relações que se estabelecem entre todos os envolvidos no processo educativo e que não se restringem aos aspectos cognitivos, mas também afetivos e sociais.

Os investimentos em recursos humanos e financeiros destinados à pesquisa e produção dos recursos materiais voltados à extensão dos resultados à sociedade, através da divulgação do conhecimento científico, tecnológico, mais que concretizar os nossos objetivos de proporcionar o acesso da comunidade à Universidade, nos permite vivenciar a Universidade como perspectiva, como possibilidade para a realização de um trabalho que proporciona o envolvimento pessoal e coletivo, um esforço conjunto de muitas pessoas que assumiram o compromisso da realização, o compromisso com a Universidade Pública e que se auxiliam nas dificuldades, nos contratempos, nas propostas, na coragem para enfrentar as críticas e solucioná-las.

Como já colocado na edição anterior, o trabalho executado tem seus limites, porém é possível aperfeiçoá-lo nas próximas edições, com base nas experiências e avaliações dos usuários estudantes e dos monitores das salas de cursinhos espalhados nas dezenas de unidades universitárias da UNESP.

O material estará disponível para os alunos matriculados nos Cursinhos da UNESP na forma impressa e online, oportunizando aos estudantes externos e demais interessados o acesso livre e gratuito.

Antonio Francisco Marques

Maria da Graça Mello Magnoni

Sumário

Introdução 13

1 Transformações químicas e suas representações 31
1.1 O que é a química? 31
1.2 Leis ponderais e volumétricas e teoria atômico-molecular clássica 36
1.2.1 Lei de conservação da massa 37
1.2.2 Lei das proporções constantes 38
1.2.3 Teoria atômica de Dalton 41
1.2.4 Lei das proporções volumétricas constantes, hipótese de Avogadro e o conceito de molécula 46
1.2.5 Linguagem e notações químicas 49
1.2.5.1 Símbolos dos elementos químicos 50
1.2.5.2 Fórmula das substâncias 50
1.2.5.3 Equações de reações químicas 53
1.2.6 Substâncias e Misturas 57
1.2.6.1 Densidade 59
1.2.7 Misturas homogêneas e heterogêneas 63
1.2.8 Separação de misturas 66

2 COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA E MODELOS ATÔMICOS 70
2.1 O modelo atômico de Thomson 71
2.2 O modelo atômico de Rutherford 73
2.3 O átomo de hidrogênio segundo o modelo de Bohr 77
2.4 Orbitais atômicos e o modelo quântico do átomo 82
2.5 Conceitos fundamentais e distribuição eletrônica 88
2.6 A tabela periódica moderna 92
2.7 Propriedades periódicas 96
2.7.1 Raio atômico 98
2.7.2 Energia de Ionização 99
2.7.3 Afinidade eletrônica 100

3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS E MODELOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA 105
3.1 Por que se forma e o que é a Ligação Química? 108
3.1.1 Como se formam as ligações químicas a partir da interação entre os átomos que as constituem? Qual a origem da energia de estabilização proveniente da formação de uma ligação química? 109
3.1.2 A regra do octeto, a formação de pares eletrônicos e a ligação química 110
3.1.3 O uso de Diagramas de Lewis de uma molécula e a Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência 120

3.2 Ligação covalente em espécies isoladas – análise da formação de moléculas em termos energéticos 124
3.3 Ligação Iônica e Sólidos Iônicos 128
3.3.1 A validação do modelo de ligação iônica 130
3.4 Considerações sobre a ligação química em substâncias no estado sólido 132
3.5 Ligação Metálica e Sólidos Metálicos 134
3.6 Ligação covalente estendida e sólidos covalentes 138
3.7 Forças Intermoleculares e Sólidos Moleculares 139
3.7.1 Interações dipolo permanente-dipolo permanente 140
3.7.2 Ligações de hidrogênio 140
3.7.3 Interações dipolo instantâneo–dipolo induzido 143

4 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS E ENERGIA 147
4.1 Termoquímica 147
4.1.1 Transformações químicas e energia calorífica 147
4.1.2 Calor de reação: entalpia 151
4.1.3 Equações termoquímicas 154
4.1.4 Lei de Hess 158
4.2 Eletroquímica 164
4.2.1 Transformações químicas e energia elétrica 165
4.2.2 Reações de oxirredução 165
4.2.3 Número de oxidação (nox) 167
4.2.4 Células eletroquímicas 171
4.2.5 Pilhas 172
4.2.6 Funcionamento da pilha de Daniell 175
4.2.7 Potencial-padrão de eletrodo 177
4.2.8 Força eletromotriz de uma pilha 180
4.2.9 Interpretando os potenciais-padrão de semicélulas 181
4.2.10 Tipos de pilha 182
4.2.11 Eletrólise 185
4.2.11.1 Eletrólise ígnea 187
4.2.11.2 Eletrólise aquosa 188
4.2.11.3 Aspectos quantitativos 189
4.3 Química nuclear 193
4.3.1 Transformações nucleares e conceitos fundamentais de radioatividade 194
4.3.2 Reações de fissão e fusão nuclear 198
4.3.3 Medida da velocidade do decaimento nuclear 201
4.3.4 Os radioisótopos e suas aplicações 202

5 DINÂMICA DAS TRANSFORMAÇÕES E EQUILÍBIRO QUÍMICO 208
5.1 Cinética química 208
5.1.1 Velocidade Média de uma reação 208
5.1.2.1 Teoria das colisões 212
5.1.3 Fatores que influenciam a velocidade de uma reação 215
5.1.3.1 Efeito da concentração 215
5.1.3.2 Efeito da temperatura 216

5.1.3.3 Efeito da superfície de contato 216
5.1.3.4 Efeito da pressão 217
5.1.3.5 Catalisador 217
5.1.3.6 Lei de velocidade de uma reação 218
5.1.3.7 Reações elementares e não elementares 219
5.2 Equilíbrio Químico 221
5.2.1 Reações irreversíveis e reações reversíveis 221
5.2.2 Equilíbrios químicos homogêneos e heterogêneos 223
5.2.3 Constante de equilíbrio 223
5.2.3.1 Constante de equilíbrio em termos de pressão (K_p) 224
5.2.4 Deslocamento de equilíbrio e princípio de Le Châtelier 225
5.2.4.1 Efeito da concentração 225
5.2.4.2 Efeito da pressão 226
5.2.4.3 Efeito da temperatura 227
5.2.4.4 Catalisador 228
5.2.5 Equilíbrios iônicos 229
5.2.5.1 Equilíbrio iônico da água 229
5.2.5.2 Escala de pH e pOH 230
5.2.6.1 Produto de solubilidade 232
5.2.7 Hidrólise salina 233
5.2.7.1 Constante de hidrólise 234

6 COMPOSTOS DE CARBONO 236
6.1 Tipos de ligação entre carbonos 238
6.2 Cadeias carbônicas 239
6.2.1 Representação 239
6.2.2 Classificação dos átomos de carbono 240
6.2.3 Classificação das cadeias carbônicas 240
6.2.3.1 Cadeias abertas (acíclicas) 240
6.2.3.2 Cadeias fechadas (cíclicas) 240
6.3 Nomenclatura de compostos orgânicos 242
6.4 Hidrocarbonetos 243
6.4.1 Alcanos 243
6.4.2 Alcenos 244
6.4.3 Alcinos 245
6.4.4 Alcadienos 246
6.4.5 Ciclanos ou cicloalcanos 246
6.4.6 Ciclenos ou cicloalcenos 247
6.4.7 Compostos aromáticos 247
6.4.8 Compostos ramificados 248
6.5 Compostos orgânicos oxigenados 250
6.5.1 Álcoois 250
6.5.2 Fenóis 252
6.5.3 Aldeídos 252
6.5.4 Ácidos Carboxílicos 253
6.5.5 Cetonas 254

6.5.6 Éteres 255
6.5.7 Ésteres 256
6.6 Compostos orgânicos nitrogenados 256
6.6.1 Aminas 256
6.6.2 Amidas 257
6.6.3 Nitrilas 258
6.7 Haletos orgânicos 259
6.8.1 Isomeria plana 260
6.8.1.1 Isômeros de função 260
6.8.1.2 Isômeros de cadeia 261
6.8.1.3 Isômeros de posição 261
6.8.1.4 Metameria ou compensação 262
6.8.1.5 Tautomeria 262
6.8.2 Isomeria espacial 263
6.8.2.1 Isomeria geométrica 263
6.8.2.2 Isomeria óptica 264
6.9 Noções básicas sobre polímeros 265
6.9.1 Polímeros de adição 266
6.9.2 Polímeros de condensação 266
6.9.3 Amido, glicogênio e celulose 267
6.9.3.1 Amido 267
6.9.3.2 Glicogênio 267
6.9.3.3 Celulose 268
6.9.4 Borracha natural e sintética 269
6.9.5 Polímeros sintéticos 270
6.9.5.1 Polietileno 270
6.9.5.2 Poliestireno 270
6.9.5.3 Policloreto de Vinila (PVC) 271
6.9.5.4 Politetrafluoretileno (Teflon) 271
6.9.5.5 Poliamida (Náilon) 272
6.10 Proteínas e enzimas 272
6.11 Lipídios 274
6.12 Sabão 274

Introdução

Crítica aos sistemas apostilados de ensino tradicionais e proposta de um novo manual didático de química para os cursos pré-universitários da UNESP

Considerações acerca dos cursos pré-vestibulares

O período da Primeira República (1889-1930) fora marcado por várias tentativas de reestruturação/remodelação do ensino secundário, por parte do Governo Federal. Entretanto, as diversas ações governamentais foram concentradas em reformas educacionais e normatizações detalhadas da organização pedagógica e administrativa das instituições de ensino, uma tentativa de mudança da realidade educacional via legislação. A pauta das discussões e divergências girava em torno da nítida necessidade de aperfeiçoamento e difusão dos estudos de nível médio, a fim de transformar seu caráter propedêutico e imediatista em um ensino mais orgânico e formativo. Como em um movimento pendular, as sucessivas reformas e sub-reformas de Benjamin Constant (1890) a Rocha Vaz (1925) ora adotavam medidas de caráter mais oficializador e centralizador, em que somente os estabelecimentos públicos eram reconhecidos, ora oscilavam para medidas de caráter completamente oposto, ou seja, as instituições privadas eram reconhecidas oficialmente e equiparadas ao Colégio de Pedro II (PERES, 1973).

No tocante aos exames de acesso ao Ensino Superior, pelo Decreto 8.659, de 1911 (BRASIL, 1911), a chamada Reforma Rivadávia institui os exames de admissão que teriam a finalidade de avaliar o desenvolvimento intelectual e a capacidade do postulante para empreender os estudos em nível superior. Os exames de admissão constavam de uma prova escrita e de uma prova oral, julgadas por uma comissão de professores escolhida pela Congregação do Curso Superior e um representante do Conselho Superior. Esses exames tinham a finalidade de seleção dos alunos quanto à capacidade de realizar os estudos em nível superior, portanto, apresentavam caráter habilitatório, segundo o qual seriam considerados aprovados os alunos que atingissem uma nota de corte mínima estipulada (PERES, 1973).

O Decreto 11.530, de 1915 (BRASIL, 1915), Reforma Maximiliano, na alínea "c" do Art. 77, definia que, para requerer matrícula nos institutos de Ensino Superior, os alunos deveriam ser aprovados no exame vestibular. Além disso, na alínea "a" do Art. 78, estipulava a aprovação em todas as disciplinas do ensino secundário como pré-requisito para poder prestar vestibular. O exame vestibular manteve a estrutura dos exames de admissão da Reforma Rivadávia, isto é, exames constituídos de prova escrita e oral, analisados por uma banca de professores escolhidos para esse fim. Com essa reforma, apesar de pretender estimular a frequência nos cursos secundários, uma vez que se tornavam pré-requisito para a inscrição, os exames de acesso

ao Ensino Superior ainda mantinham o caráter habilitatório, tendo como função precípua a seleção de candidatos que apresentassem capacidade para realização de estudos em nível superior (PILETTI, 1988).

No ano de 1931, Francisco Luís da Silva Campos (1891-1968) assume o recém-criado Ministério da Educação e Saúde Pública (MES), com os desafios de criar um sistema nacional de educação, instituir o Regime universitário e moralizar o ensino secundário. De fato, nesse contexto, o ensino secundário sofre forte interferência da União em sua regulamentação, normatização e padronização, fato este muitas vezes marcado pelo autoritarismo próprio do regime vigente (ROCHA, 2000).

Por meio do Decreto n. 19.890, de 18 de abril de 1931 (BRASIL, 1931), o ensino secundário é, então, reformulado, passando a ter um currículo seriado com a obrigatoriedade de aprovação em todas as séries e de frequência às aulas. A Reforma Francisco Campos aboliu de vez o sistema paralelo de ingresso ao Ensino Superior via exames parcelados[1], tornando-se obrigatória a habilitação secundária para prestar o exame vestibular. O exame vestibular manteve a estrutura de duas fases, bem como a função habilitatória. Já o conteúdo do exame vestibular foi alterado, passando a ser determinado em função da natureza do curso superior, pois as questões das provas se restringiam às disciplinas tidas como os pré-requisitos mais importantes de determinada área do conhecimento. Houve, portanto, o fortalecimento do exame vestibular, uma vez que o acesso aos cursos superiores exigia inelutavelmente submeter-se ao sistema de avaliação para ter acesso ao Ensino Superior (PILETTI, 2010).

Nas décadas de 1940 a 1960, houve um grande crescimento da população brasileira e uma tendência marcante de concentração da população nas zonas urbanas e suburbanas. Essa tendência pode ser reputada ao modelo nacional-desenvolvimentista iniciado ainda no Estado Novo e continuado no Período Populista (1946-1964) que culminou no fortalecimento das forças econômico-sociais vinculadas às atividades urbano-industriais e na crescente industrialização dos grandes centros. Essa nova configuração social apresentava novas exigências educacionais, visto que, para a vida urbano-industrial, há uma maior exigência de escolarização, resultante da inserção da cultura letrada e dos postos de trabalho industriais especializados e técnico-administrativos (RIBEIRO, 2010).

Logo, o crescimento demográfico, sobretudo nas áreas urbana/suburbana, provocou um aumento expressivo do contingente populacional em idade escolar e, consequentemente, uma maior demanda por vagas nos estabelecimentos escolares. Entre 1933 e 1954, enquanto a educação secundária sofrera um incremento de 490% no número de matrículas, o índice no ensino superior girava em torno de 80%. Como o crescimento do ensino superior fora demasiadamente tímido e

[1] Nesses exames, os candidatos eram submetidos a avaliação perante uma banca examinadora de cada IES. Eram parcelados, pois o aluno realizava as avaliações de cada área do conhecimento disciplinar de modo separado. Para cada aprovação em exame, o aluno recebia uma espécie de certificação e, munido de todos os certificados necessários, poderia se matricular em determinado curso superior (HAIDAR, 2008).

não acompanhara a significativa expansão experimentada no nível médio, a relação candidato/vaga para acesso a alguns cursos superiores aumentou assustadoramente (NUNES, 2000).

O número dos chamados excedentes, entre 1964 e 1968, aumentou em 120%, sendo que, em 1968, cerca de 125 mil alunos aprovados nos vestibulares de todo o país não conseguiram se matricular nas universidades por falta de vagas. Protestos diversos, encabeçados pela União Nacional dos Estudantes (UNE), exigiam uma solução para o caso dos excedentes e uma política de investimento e ampliação do número de vagas no ensino superior (GUIMARÃES, 1984).

Segundo Nunes (1979), a implantação de reformas pedagógicas com ênfase na expansão da alternativa ideológica tecnocrata consolidara-se com a reorganização administrativa do Ministério de Educação e Cultura (MEC), durante o Regime Militar, e do fortalecimento de relações internacionais entre Brasil e Estados Unidos. Na parceria Brasil-EUA, ênfase fora dada a projetos escolares específicos, dentro da perspectiva do caráter neutro da técnica de planejamento, da crença na eficácia da educação para a solução dos problemas socioeconômicos, na modernização do sistema administrativo condutor de assuntos educacionais e, enfim, na despolitização do processo educativo. As reformas educacionais promovidas durante o Regime Militar derivaram da assinatura do convênio de cooperação financeira e assistência técnica entre o MEC e a United States Agency for International Development (USAID).

> O golpe de 1964 abriu caminho para a ascensão de um novo tipo de pensador da educação no país, como, de resto, em todas as áreas da administração pública: o economista. Esse personagem, muitas vezes graduado em engenharia, travestido de filósofo e pedagogo, traduzia todas as questões educacionais em termos de custos e benefícios de taxas de retorno do investimento. O processo educacional era associado à produção de uma mercadoria que, como todo processo econômico, implica um custo (os gastos efetuados) e um benefício (algo similar à receita auferida pela venda da mercadoria) [...] Pois bem, para o engenheiro/economista daquela onda tecnocrática, racional era tudo que levasse à maximização do rendimento do processo educacional. Isso seria conseguido pela diminuição dos custos necessários à obtenção do mesmo benefício, pelo aumento do benefício, mantendo-se os custos ou, ainda, pela elevação de ambos – do benefício mais do que proporcionalmente os custos. (CUNHA, 2007, p. 234-235).

A fim de conter os protestos dos estudantes em relação ao problema dos excedentes e procurar equacionar a necessidade de expansão e reformulação do Ensino Superior, o presidente Marechal Artur da Costa e Silva criou, em 1968, o Grupo de Trabalho da Reforma Universitária (GRTU), composto por pessoas de formação filosófica idealista e economistas tecnicistas. Esse grupo teria a função de reformular o modelo da universidade brasileira, visando à sua eficiência, modernização, flexibilidade administrativa e formação de recursos humanos de alto nível para o desenvolvimento do país. Sob a lógica tecnocrata, a palavra de ordem consistia em

racionalizar para não sobrar, isto é, maximizar o atendimento ao menor custo possível. Entretanto, o GRTU tivera um prazo de ínfimos 30 dias para conclusão dos trabalhos, o que, de fato, serviu apenas para organizar o conjunto de ideias e pressupostos sobre a universidade presentes nos planos governamentais desenvolvidos por Rudolf Atcon, membro da AID, e pelo Coronel Meira Matos, membro permanente da Escola Superior de Guerra (CUNHA, 2007).

A Lei n. 5.540, de 28 de dezembro de 1968 (BRASIL, 1968), que fixou as normas e funcionamento do Ensino Superior e sua articulação com a escola média, foi consequência direta dos trabalhados do GRTU. A Lei introduziu muitas novidades no modelo universitário que passou a ser adotado no Brasil, dentre as quais: 1. ocorre a extinção da cátedra e sua substituição pelos departamentos, na organização universitária; 2. a organização das universidades passa a se dar em unidades: Institutos, Faculdades e Escolas; 3. há a flexibilização dos currículos e os cursos passam a ser parcelados, semestrais e com o sistema de créditos; 4. são instituídos os cursos de pós-graduação e os cursos de curta duração; 5. os exames vestibulares passam a ser unificados em sua execução e seu conteúdo deve ser idêntico para todos os cursos de áreas afins, sempre limitado ao nível de complexidade do ensino secundário (PILETTI, 2010).

De modo específico, para equalizar as práticas que vinham sendo adotadas por vários concursos vestibulares no país, o então Ministro da Educação e Cultura, Jarbas Passarinho, lançou, em 1971, o Decreto n. 68.908 (BRASIL, 1971), que regulamentava o concurso vestibular para admissão ao Ensino Superior. O Art. 2º alterou definitivamente o caráter habilitatório dos exames vestibulares, tornando-os compulsoriamente classificatórios. Os Art. 6º e 7º ratificavam as normas fixadas na Reforma Universitária, quais sejam, os conteúdos cobrados nos exames não deveriam exceder o conteúdo e a complexidade do nível secundário, e a elaboração, aplicação e o julgamento das provas deveriam se dar de forma unificada por um órgão próprio da instituição ou do grupo de instituições. O Art. 8º, por sua vez, legalizou a atuação das organizações voltadas para o planejamento e execução dos exames vestibulares, sendo essas organizações públicas ou privadas e pertencentes ou estranhas às respectivas Instituições de Ensino Superior (IES).

A partir de 1971, o exame vestibular alterou cabalmente sua finalidade; assim, ao invés de ter a finalidade exclusiva de aferir os conteúdos mínimos necessários para que os alunos pudessem acompanhar os estudos em nível superior, passou a ter a função precípua de eliminar candidatos, o que aumentou sua seletividade e, consequentemente, o nível de concorrência entre os próprios candidatos. Ao candidato não bastava apenas demonstrar que possuía os pré-requisitos necessários para ingressar no Ensino Superior, mas, sim, precisava, agora, ser melhor (ou estarem mais treinados) que seus concorrentes. Ironicamente, o caráter classificatório adotado nos vestibulares tinha, em verdade, o caráter eliminatório.

Em 1977, o então Ministro da Educação e Cultura, Ney Braga, baixou o Decreto n. 79.298 (BRASIL, 1977), o qual alterou o Decreto n. 68.908. O novo decreto promoveu as seguintes alterações nos exames vestibulares: 1. para os cursos em que sua natureza justificasse, foram introduzidas as provas de habilidades específicas; 2. os vestibulares poderiam ser realizados em duas etapas, sendo a primeira etapa constituída por uma nota de corte que habilitaria o aluno para a segunda fase; 3. inclusão compulsória de prova ou questão de redação em língua portuguesa. O decreto ainda revogava a determinação do decreto anterior, segundo a qual haveria uma ação do MEC no sentido de unificar os exames vestibulares em regiões cada vez mais amplas, o que, efetivamente, desobrigou as IES públicas de uma mesma região de unificarem seus vestibulares.

> [...] a Unesp se desvinculou do sistema FUVEST, criando seu próprio sistema com a VUNESP (em 1981). A UNICAMP faria isso logo depois – uma verdadeira "desunificação" daquilo que havia sido proclamado como unificado. Essa dialética era também perversa, uma vez que, a partir daquele momento, um jovem interessado em cursar uma universidade pública estadual paulista teria que prestar três vestibulares, ao invés de um, conforme fora prometido e permitido durante alguns poucos anos pela unificação dos vestibulares. (WHITAKER, 2010, p. 293).

A análise histórica da evolução do exame vestibular mostra que as provas elaboradas, aplicadas e avaliadas "artesanalmente", pelas respectivas IES, com a finalidade de verificar qual o grau de domínio dos candidatos acerca de certo conteúdo estipulado que os habilitasse aos estudos em nível superior, se modificaram em modalidade. O aumento da demanda e o apogeu das grandes fundações (Fundação Carlos Chagas, CESGRANRIO, VUNESP, FUVEST etc.) tornaram a execução e a avaliação desses exames altamente sofisticadas e especializadas. Se, com o emprego da nova modalidade e de novos métodos, houve o aumento da objetividade e agilidade na elaboração, aplicação e correção das provas, também ocorreu o aumento de sua seletividade.

De acordo com Whitaker (2010, p. 291), na década de 1950, os cursinhos:

> [...] Funcionavam graças ao esforço de professores interessados, eles mesmos proprietários do empreendimento, que obedecia a uma formulação por assim dizer artesanal, com aulas intensivas que desenvolviam os conteúdos complexos elencados para os vestibulares das poucas universidades da época. Os cursinhos eram, então, específicos para cada uma das três áreas acadêmicas: exatas, biológicas e humanas.

As alterações experimentadas pelo exame vestibular, na década de 1960, responsáveis pelo aumento de sua complexidade e exigência, juntamente com a modificação de sua modalidade fizeram com que a atuação dos cursinhos se tornasse imprescindível. A formação secundária realizada nas escolas parecia não ser mais suficiente para que os alunos conseguissem enfrentar os diversos exames vestibulares organizados pelas IES. O hiato formado entre a formação secundária e o nível de

exigência dos vestibulares precisava ser preenchido, e o foi com a atuação dos cursos pré-vestibulares.

Fazer o cursinho preparatório tornava-se cada vez mais premente, não só para o treinamento nos diferentes "macetes" e conteúdos requeridos por tanta variedade de vestibulares, como também, e principalmente, para receber orientação sobre essas mudanças, os obstáculos, os entraves, e os novos cursos implantados na expansão cada vez maior do sistema (WHITAKER, 2010, p. 293).

No levantamento realizado por Guimarães (1984), em 1963, existiam mais de 60 cursinhos atuando regularmente no então Estado da Guanabara (atual município do Rio de Janeiro), atendendo a cerca de 7000 alunos. Interessante notar, ainda, que grandes SAE começaram a atuar como cursinhos preparatórios justamente na década de 1960 e início dos anos de 1970. Em 1963, o Curso Oswaldo Cruz (COC) foi organizado pelos estudantes da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Estado de São Paulo, com o intuito de preparar os candidatos às vagas dos vestibulares de medicina. De modo semelhante, em 1965, os estudantes de Medicina João Carlos Di Genio e Dráuzio Varella e os médicos Roger Patti e Tadasi Itto fundaram, na região central de São Paulo, o Curso Objetivo, que preparava candidatos para as faculdades de medicina. Em Belo Horizonte, Minas Gerais, os estudantes Evando Neiva, João Lucas Mazoni Andrade, Júlio Cabizuca, Marcos Mares Guia e Walfrido Mares Guia criaram o Pré-vestibular Pitágoras, no ano de 1966. Em 1972, um grupo de professores criou o Curso Positivo, na cidade de Curitiba, no Paraná[2].

Para as camadas da classe média que aspiravam à ascensão social por meio de sua inserção nos cursos tradicionais das instituições públicas de excelência, restava a alternativa de frequentar os cursinhos, a fim de conseguir enfrentar a concorrência massacrante dos exames vestibulares.

Os vestibulandos e suas famílias passaram a aceitar essa presença e a necessidade de frequência nesses cursinhos, como uma espécie de passaporte obrigatório para aqueles que desejam garantir seu acesso à universidade, em especial à universidade pública e gratuita (PIERONI, 1998, p. 5).

> [...] o Vestibular exigiria dos candidatos um "adestramento", "um estudo dirigido", um "saber fazer" as provas, uma técnica de responder as questões e de aproveitamento do tempo, para que as questões possam ser todas respondidas, o que levaria os estudantes a recorrerem ao cursinho ou a uma escola voltada para o Vestibular. (GUIMARÃES, 1984, p. 49).

As práticas pedagógicas desenvolvidas pelos cursinhos se fundamentam no treinamento, valendo-se de aulas expositivas e da utilização de apostilas como litera-

[2] Informações retiradas do site institucional do colégio. Para maiores informações ver: <http://www.coc.com.br/nossahistoria/nossahistoria.asp>. Acesso em: 16 abr. 2012. Ver: <http://www.objetivo.br/institucional/index.asp>. Acesso em: 16 abr. 2012. Ver: <http://www.pitagoras.com.br>. Acesso em: 16 abr. 2012. Ver: <http://www.colegiopositivo.com.br/colegio_historia.asp>. Acesso em: 16 abr. 2012.

tura didática exclusiva. Toda a estrutura é organizada objetivando que o aluno realize a repetição exaustiva de problemas de vestibulares passados, bem como realizando o acompanhamento de sua assimilação do conteúdo, através de verificações periódicas com provas tipo simulado (GUIMARÃES, 1984).

Segundo Whitaker (2010, p. 292), na década de 1970, ocorreu o fenômeno de empresariamento de cursos pré-vestibulares, com os empresários se associando aos professores-fundadores ou os donos de cursinhos tornando-se grandes empresários e estabelecendo os chamados cursinhos no modelo empresarial. A inserção de grandes administradores na gerência dos estabelecimentos acabou por "[...] racionalizar os processos através dos quais se chegaria ao milagre de colocar um grande número de jovens nas boas universidades, alimentando o *marketing* do empreendimento." Aos poucos, o fenômeno empresarial foi absorvendo ou anulando os "cursinhos em modelo artesanal", expandindo, assim, sua atuação, de modo a permitir "[...] em alguns casos a construção de sistemas altamente integrados de Colégios Particulares, Cursinhos Preparatórios aos vestibulares e Cursos Universitários para a clientela das classes médias emergentes [...]".

Vale destacar aqui o conceito elaborado por Whitaker (2010), denominado "Efeito cursinho"; pela análise dos dados de aprovações nos vestibulares da VUNESP de 1985, 1986, 1995 e 1996, a autora detectou que as maiores porcentagens de aprovação em vestibulares classificatórios foram de alunos que realizaram um ou dois anos de curso pré-vestibular. Guimarães (1984), por sua vez, verificou que, no vestibular da FUVEST, em 1983, 67% dos classificados declararam ter frequentado cursinho.

Em trabalho recente, Gebara e Kleinke (2007) observaram que a reincidência de conceitos em diferentes edições do vestibular da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) aumenta a nota média das respostas, sugerindo que conceitos solicitados em exames anteriores servem de orientação e subsídio aos professores e que o treinamento parece ser prática comum para muitos deles. Kleinke e Gebara (2007) também constataram o efeito cursinho em vestibulares da Unicamp, contudo, os autores também apontaram outros fatores que influenciam no resultado, como o capital cultural dos candidatos.

O surgimento dos cursos pré-vestibulares, no cenário educacional brasileiro, pode ser atribuído a alguns fatores que se justapõem: como resultado de uma pífia política educacional governamental, no tocante à estruturação e democratização do acesso ao Ensino Superior; como decorrência da precarização das escolas públicas de ensino de nível médio; como resultado da implementação do vestibular classificatório altamente concorrido; e como estratégia do empresariado em busca de um nicho específico de atuação específica.

Por meio dessa breve análise histórica da criação, implantação e desenvolvimento do exame vestibular, é possível fazer emergir alguns dos processos sociais ex-

cludentes de grande parte da população de baixa renda, sobretudo afrodescendente e indígena, do Ensino Superior. Com a alteração das características do exame vestibular e a implantação da necessidade de complementação da formação secundária, nos cursinhos pré-vestibulares privados, grande parte dos estudantes de baixa renda não vêm tendo condições objetivas de "competir" por uma vaga e vêm ficando historicamente à margem do sistema, haja vista as séries estatísticas de perfil socioeconômico e racial dos estudantes matriculados nas universidades públicas brasileiras.

Parece-nos que fica patente a legitimidade de ações afirmativas como políticas que almejam promover correções, mesmo que pontuais, das desigualdades históricas materializadas na atual composição da pirâmide educacional brasileira, cuja base é formada majoritariamente por crianças negras e indígenas pobres. Entretanto, o desmantelamento do processo histórico de exclusão dos menos favorecidos das universidades públicas brasileiras, de modo a integrá-los efetivamente na vida universitária, é um desafio posto que necessita de várias ações complexas integradas.

Nesse contexto, os cursos pré-vestibulares populares se configuram como um importante espaço de afirmação para as camadas populares, no que se refere à preparação necessária para ascensão ao Ensino Superior. Nos dizeres de Whitaker (2010, p. 294), "Se existe um 'efeito cursinho' (detectado em pesquisas referenciadas) é justo que todos os candidatos se beneficiem dele, por mais paradoxal que seja a proposta."

Por fim, cabe ressaltar que os cursinhos não podem ser confundidos com uma das etapas da escolaridade regular, seja uma das etapas da Educação Básica, seja do Ensino Superior. Embora aparentemente óbvia, essa afirmação visa a tornar clara a função dessa "modalidade" de ensino que se consolidou historicamente como prática instrucional tradicional à margem do sistema de ensino oficial. Os cursinhos, ao se inserirem no interstício formado entre a Educação Básica e o Ensino Superior, têm função intrinsecamente propedêutica, uma vez que essa foi e é a condição cabal de sua existência, na realidade educacional brasileira.

Portanto, entendemos o vestibular como filtro social e, a fim de ultrapassarmos essa realidade, os cursinhos populares podem atuar no sentido de criar espaços para complementação da educação, em nível médio, a estudantes economicamente desfavorecidos oriundos, preferencialmente, da rede escolar pública, no que tange aos conteúdos e habilidades exigidas nos exames vestibulares, bem como no processo de ressignificação de sua autoestima em relação ao direito de acesso ao Ensino Superior público de qualidade e a se sentirem preparados para a realização dos exames de acesso a esse nível de ensino. Tem contribuição ainda no sentido de esses estudantes se enxergarem como pessoas integradas à sociedade na qual estão inseridos e poderem futuramente contribuir com a mesma, por meio de sua formação em nível superior e atuação profissional e cidadã, favorecendo sua emancipação sociocultural.

Além disso, a atuação dos cursinhos populares deve se dar no sentido de fornecer orientação e informação profissional e preparar o estudante para atuar no espaço universitário, o que os caracterizaria como cursos pré-universitários. Para além da mera nomenclatura, essa caracterização deixa patente a vocação dos cursinhos populares como espaços de preparação não apenas para os exames de acesso ao ensino superior, mas, intrinsecamente, para que os estudantes atendidos possam atuar como futuros cidadãos, no espaço universitário.

Crítica aos materiais didáticos tradicionais dos cursos pré-vestibulares

De acordo com Guimarães (1984), as práticas pedagógicas[3] desenvolvidas pelos cursinhos se fundamentam no treinamento, valendo-se de aulas expositivas e da utilização de apostilas como literatura didática exclusiva. Toda a estrutura é organizada objetivando que o aluno realize a repetição exaustiva de problemas de vestibulares passados, bem como realizando o acompanhamento de sua assimilação do conteúdo, mediante verificações periódicas com provas do tipo simulado.

As apostilas se diferenciam dos tradicionais LD, pois, tanto a estrutura organizacional quanto o modo de utilização desses materiais apresentam grandes diferenças. Enquanto o LD tradicional se caracteriza por reunir todo o conteúdo programático de uma série de determinada disciplina, cada apostila de dada série reúne os conteúdos programáticos, usualmente do bimestre, de todas as disciplinas. Como pudemos apontar em trabalho recente (BEGO, 2013), essas características da apostila fazem dela um material didático que dirige tanto a sequência quanto o tempo de desenvolvimento do conteúdo programático do ano letivo. Somado a isso, os módulos das apostilas têm um caráter mais sintético e dirigido do que as tradicionais abordagens presentes no LD. De maneira geral, a apostila é estruturada para ser cumprida dentro do período de tempo predeterminado pelos sistemas que as produzem, visto que a cada novo bimestre uma nova apostila é entregue para todos os professores e alunos, marcando simbolicamente o fim do desenvolvimento do conteúdo programado para aquele bimestre e o início do desenvolvimento do conteúdo do próximo bimestre. Inclusive, nos manuais dos professores das coleções de apostilas, há a afirmação de que o material ajuda a sistematizar a ação do professor e, nesse sentido, dentro das Orientações Metodológicas, sempre são encontradas sugestões do número de aulas que devem ser utilizadas para cada módulo da apostila.

A apostila é a mídia que encerra todo um sistema de ensino projetado para o controle do desenvolvimento do trabalho didático, cujo objetivo final é otimizar os processos de sala de aula. Trata-se de uma otimização identificada com eficiência instrumental no controle do tempo e na garantia da abordagem do programa predefinido. Podemos afirmar que a apostila reifica toda uma concepção de organização do

[3] O termo pedagogia, nesse contexto, é utilizado no sentindo lato, significando o conjunto de métodos que asseguram a adaptação recíproca do conteúdo informativo aos indivíduos que se deseja formar/treinar.

trabalho didático baseado na eficiência técnica – concepção apoiada no controle, na objetividade e no direcionamento da ação pedagógica (BEGO, 2013).

Além dessas características particulares dessa modalidade de material didático, as apostilas de Ciências da Natureza, como pudemos analisar (BEGO, 2013; BEGO; TERRAZZAN, 2015), apresentam os mesmos problemas dos LD tradicionais. Esses materiais exibem excessivo número de conceitos e a inter-relação entre os mesmos dificilmente é percebida pelos estudantes. Muitas vezes, os conceitos são confundidos com definições que devem ser apropriadas mecanicamente em problemas fechados descontextualizados, e o tratamento do conteúdo científico se restringe ao aspecto representacional e algorítmico, em detrimento de seus aspectos empíricos e teóricos. De forma geral, são apresentadas atividades que enfocam majoritariamente a recapitulação e a memorização, além de reforçar uma visão de Ciência linear, neutra, cumulativa e a-histórica.

O planejamento didático-pedagógico, o papel do professor e dos manuais didáticos

A prática pedagógica, sendo a prática educativa formal desenvolvida em um espaço institucional coordenador da ação, tem um objetivo social a ser atingindo. Por essa razão, essa prática, ao contrário do que poderia ocorrer em outros espaços, necessita ser realizada de modo consciente, explícito e planejado, para que a consecução dos objetivos seja possível, possa ser avaliada e a instituição escolar cumpra sua função social.

O trabalho didático-pedagógico ocupa um lugar central e decisivo no processo educativo, uma vez que é a dimensão diretamente ligada à interação com os alunos e, portanto, a responsável direta por materializar o *telos* da ação educativa. Nesse sentido, o planejamento didático-pedagógico ocupa uma posição nevrálgica na ação educativa, visto que é o responsável por definir o trabalho que se intenta realizar, bem como as estratégias para melhor executá-lo. Por conseguinte, o planejamento deve definir não só os objetivos pedagógicos, como os princípios norteadores da ação educativa e os mecanismos de avaliação do trabalho realizado.

Por isso, o planejamento didático-pedagógico tem a função de organizar os conteúdos curriculares, as sequências didáticas de atividades que viabilizem a aprendizagem desses conteúdos, bem como os materiais e recursos necessários para a realização dessas sequências didáticas. Também devem ser previstos a organização dos tempos e espaços da ação educativa ao longo dos bimestres, a organização social da sala de aula para a realização de atividades e, por fim, os critérios de avaliação da aprendizagem.

Definir objetivos pedagógicos requer lidar com duas dimensões que devem estar inter-relacionadas, quais sejam, as pretensões educativas e a realidade objetiva. A

primeira está ligada a uma condição idealizada que se deseja, se espera e/ou é necessário alcançar. Já a segunda se relaciona com as condições postas na realidade cotidiana objetiva, a qual apresenta as possibilidades e os limites de realização da ação. A definição dos objetivos é uma ação de planejamento que mira um ideal que necessita balizar-se por um real apresentado. Diretamente associado à definição dos objetivos está o processo de determinação de princípios norteadores da ação, abarcando a determinação das etapas e as tarefas a serem executadas para a consecução desses objetivos. Por fim, o estabelecimento de mecanismo de avaliação cumpre o papel de apontar em que medida o resultado das ações correspondem ao que foi traçado e ajuda a redefinir a continuidade ou a busca de alternativas para o desenvolvimento do trabalho.

Por isso, o professor deve ter consciência da provisoriedade do planejamento e ter autonomia para ser capaz de lidar, de forma competente, com essas características do cotidiano escolar, uma autonomia refletida na capacidade de refletir, criar e produzir estratagemas e novos conhecimentos, permitindo o permanente movimento dialético entre a teoria e a experiência vivida.

Com efeito, o planejamento didático-pedagógico, concebido como uma proposta de intervenção com *telos* bem definido, necessita ser uma tarefa suficientemente elaborada, mas que, em face das condições inéditas e ímpares do cotidiano escolar, deve ter sua aplicação menos de forma mecanizada e acrítica do que plástica, reflexiva e crítica.

O planejamento, segundo Fusari (1998), deve ser algo articulado, crítico e rigoroso, integrador de todas as etapas da prática pedagógica, desde a elaboração, passando pela execução, até sua avalição. De acordo com o autor, a formalização do planejamento mediante a confecção de um plano de ensino ou plano de aula deve apenas atuar como um instrumento orientador do trabalho docente. O professor, diante das singularidades e imprevisibilidades cotidianas, deve ter uma ação consciente, competente e crítica, de sorte a suplantar as limitações encontradas no plano inicial e buscar transformar a realidade, para garantir a consecução dos objetivos educativos fundamentais. Sobre a importância da autonomia docente, Fusari (1998, p. 46) defende:

> Um profissional da Educação bem-preparado supera eventuais limites do seu plano de ensino. O inverso, porém, não ocorre: um bom plano não transforma, em si, a realidade da sala de aula, pois ele depende da competência-compromisso do docente. Desta forma, planejamento e plano se complementam e se interpenetram, no processo ação-reflexão-ação da prática social docente.

Cabe destacar que a autonomia docente e a provisoriedade do planejamento didático-pedagógico não devem ser confundidas com a falta de consistência e efetividade do planejamento e nem mesmo com atuação *improvisista* e aleatória.

Ressaltando a necessidade da integração da prática pedagógica ao trabalho escolar, Terrazzan (2007, p. 153) afirma:

> Essa autonomia [do professor] vincula-se a diversas outras autonomias, como a da escola enquanto instituição ou a do aluno enquanto sujeito. Ela é sempre relativa, jamais podendo se confundir como soberania; exige que o professor tenha clareza de seu papel social mais amplo e também como parte do conjunto da instituição em que atua.

Sobre o aspecto coletivo do planejamento, Fusari (1998, p. 52) destaca:

> Vale insistir que o trabalho de planejamento e, consequentemente, a tarefa de preparar (pensar e redigir), vivenciar, acompanhar e avaliar planos de ensino são ações e reflexões que devem ser vivenciadas pelo grupo de professores e não apenas por alguns deles [...] Os problemas devem ser identificados, caracterizados, tendo em vista a sua superação [...] O conhecimento e a análise crítica do contexto no qual os problemas se manifestam são muito importantes para identificar suas causas, que poderão ser encontradas no interior da própria escola, na estrutura da sociedade e na interação entre a escola e o contexto social global.

A atuação docente autônoma, portanto, implica a capacidade de integrar seu trabalho ao trabalho escolar. Esse esforço de integração visa a articular sua atuação pedagógica a um propósito educativo comum, definido coletivamente pelos pares para determinado espaço formal de educação.

Com efeito, consideramos que a imposição de um material estruturado e padronizado que dita o conteúdo, a sequência e a duração do conteúdo programático alija o professor de um dos componentes essenciais de seu trabalho: o planejamento didático-pedagógico. Além disso, a padronização do planejamento não leva em consideração a condição intrinsecamente diversa, dinâmica e singular de cada espaço educativo.

Nesse sentido, os manuais didáticos devem se configurar menos em instrumentos que imobilizam o conteúdo, a sequência programática e as ações dos professores em sala de aula do que instrumentos de consulta, apoio e inspiração, cabendo ao professor a identificação dos condicionantes que atuam e limitam sua atuação e a busca contínua de subsídios para criticamente replanejar e readequar sua prática pedagógica, a fim de alcançar, da melhor maneira possível, os objetivos traçados.

Fundamentação didático-pedagógica da coleção didática de Química

Sanmartí (2002) ressalta que a concepção de ciência que o professor possui influencia diretamente seu modo de atuação no ensino e pode reforçar as ideias prévias dos alunos. Com efeito, a compreensão de como o conhecimento é produzido na Ciência tem fundamental importância e incide fortemente na prática pedagógica do professor.

Uma das concepções deformadas acerca da natureza da Ciência que revela forte influência na prática docente é a chamada *concepção cientificista* (GIL PÉREZ et al., 2001). As concepções cientificistas relacionam a atuação da Ciência como a produção de conhecimento que explica realmente como são as coisas, mediante a

utilização de um método rigoroso responsável por conduzir indiscriminadamente à verdade definitiva, além de reforçar a ideia de uma Ciência objetiva e neutra, por isso, independente do meio social em que é produzida e desenvolvida.

Conforme defende Izquierdo (2005), a Ciência é uma área do conhecimento humano que se caracteriza por ser metódica e sistematizada, isto é, com um objeto próprio, uma metodologia de investigação e validação do conhecimento, uma linguagem compartilhada por pares e uma rigorosidade epistemológica peculiar. Para o autor, nenhum conhecimento científico pode ser tomado como "um retrato do mundo", mas como o resultado de uma intervenção intencionada em determinados fenômenos os quais foram interpretados e comunicados a pessoas que compartilham valores e expectativas.

Além da importância de uma visão adequada acerca da natureza da Ciência, o discurso desempenha um papel importante nas aulas de Química e, por isso, o processo de aprendizagem das ciências envolve a apropriação de seus recursos discursivos, que são diferentes dos recursos discursivos do senso comum. Tal apropriação envolve aprender maneiras de falar, de argumentar, debater e legitimar os conhecimentos científicos (MORTIMER; MACHADO; ROMANELLI, 2000). Logo, aprender química se constitui em uma nova e diferenciada forma de ver o mundo e de pensar e discursar sobre seus fenômenos.

Esta coleção foi organizada assumindo a perspectiva que considera o conhecimento científico como o resultado histórico da construção social humana, em que a atuação dos cientistas é tomada como a de quem constrói interpretações dos fenômenos e não a de quem desvenda a verdade infundida na natureza. O conhecimento científico é explicitado como uma construção humana, em evolução e desenvolvimento e, por conseguinte, passível de mudanças. É um processo de construção integrado a uma comunidade de comunicação, em que novos conhecimentos são, constantemente, gerados, modificados e validados e, portanto, não se constituem em verdades absolutas incontestáveis.

Para que seja possível o desenvolvimento de uma imagem não deformada acerca da natureza da Ciência e a apropriação dos discursos da Química pelos estudantes, a organização e a abordagem dos conteúdos foram pautadas na necessidade de integração entre os três aspectos do conhecimento químico preconizados por Mortimer e colaboradores (2000). De acordo com os autores, a Química tem como objetos de investigação as propriedades, a constituição e as transformações dos materiais e das substâncias. Assim, a construção do conhecimento químico envolve três aspectos que estão interligados: fenomenológico, teórico e representacional (Figura 1). O aspecto fenomenológico se refere à dimensão empírica da Química, em que são realizadas observações, medições e a formulação de leis. O aspecto teórico está relacionado à dimensão teórica em que são formuladas as explicações e os modelos sobre os fenômenos. Por fim, o aspecto representacional diz respeito à linguagem química

em que são desenvolvidos e sistematizados os símbolos, fórmulas, equações, gráficos etc. Para os autores, o aprendizado da Química ocorre quando o estudante consegue apropriar-se e transitar entres esses aspectos.

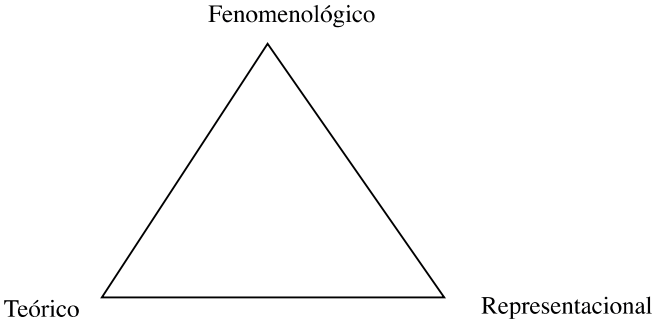


Figura 1. Representação do triângulo com as inter-relações entre os três aspectos do conhecimento Químico
Fonte: MORTIMER; MACHADO; ROMANELLI, 2000, p. 277.

A partir das considerações feitas até aqui e ratificando o papel propedêutico dos cursos pré-universitários, a coleção didática de Química foi estruturada em capítulos temáticos baseados na Matriz de Referência do ENEM – Exame Nacional do Ensino Médio (BRASIL, 2015) e no Currículo do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2012). A estruturação em capítulos decorre da opção de não estruturar e fragmentar os conteúdos, a fim de que os professores tenham liberdade para organizar o conteúdo programático de acordo com seu planejamento didático-pedagógico que leve em consideração as características do projeto no qual atuam e da realidade local. A utilização da Matriz de Referência do ENEM e do Currículo do Estado de São Paulo se deve à necessidade de contemplar os conteúdos curriculares exigidos nos principais exames vestibulares realizados pelos estudantes atendidos pelos cursos pré-universitários da UNESP[4].

A coleção foi dividida em seis grandes capítulos temáticos:

- **CAPÍTULO 1:** Transformações Químicas e suas Representações;
- **CAPÍTULO 2:** Estrutura da Matéria, Periodicidade e Modelos explicativos;
- **CAPÍTULO 3:** Propriedades dos Materiais e Modelos de Ligação Química;
- **CAPÍTULO 4:** Transformações Químicas e Energia;
- **CAPÍTULO 5:** Dinâmica das Transformações e Equilíbrio Químico;
- **CAPÍTULO 6:** Compostos de Carbono.

[4] Esse recorte foi realizado justamente para evitar uma abordagem demasiadamente livresca e enciclopédica. Os cursos pré-vestibulares da UNESP que, porventura, tenham estudantes interessados em prestar exames vestibulares de outros Estados, não integrados ao Sistema de Seleção Unificada (SISU), devem procurar realizar atividades complementares específicas para esses exames.

Nos capítulos temáticos, são tratados temas fundamentais para a construção de uma base conceitual que visa a possibilitar uma visão mais ampla da Química, enquanto área da Ciência que possui uma epistemologia específica acerca dos fenômenos da natureza e uma linguagem particular, para se referir a esses mesmos fenômenos.

Cada capítulo temático da coleção apresenta os conteúdos programáticos referentes a cada tema fundamental da Química, organizados em seções que se baseiam nos cinco eixos cognitivos definidos na Matriz de Referência do ENEM (BRASIL, 2015). Cada eixo cognitivo e seu respectivo objetivo são expostos no Quadro 1.

Quadro 1. Eixos cognitivos definidos na Matriz de Referência do ENEM

Eixo cognitivo	**Objetivo**
Dominar Linguagens	Dominar a norma culta da Língua Portuguesa e fazer uso das linguagens matemática, artística e científica e das línguas espanhola e inglesa
Compreender fenômenos	Construir e aplicar conceitos das várias áreas do conhecimento para a compreensão de fenômenos naturais, de processos histórico-geográficos, da produção tecnológica e das manifestações artísticas
Enfrentar situações-problema	Selecionar, organizar, relacionar e interpretar dados e informações representados de diferentes formas, para tomar decisões e enfrentar situações-problema
Construir argumentação	Relacionar informações, representadas em diferentes formas, e conhecimentos disponíveis em situações concretas, para construir argumentação consistente
Elaborar propostas	Recorrer aos conhecimentos desenvolvidos na escola, para elaboração de propostas de intervenção solidária na realidade, respeitando os valores humanos e considerando a diversidade sociocultural

Fonte**:** Elaborado pelo autor.

As seções presentes nos capítulos foram, então, desenhadas de modo a contemplar os cinco eixos cognitivos apresentados no Quadro 1 e possibilitar a integração entre os três aspectos do conhecimento químico, representados na Figura 1. De forma particular, as seções foram pensadas para o contexto dos cursos pré-universitários e, por isso, procuram utilizar questões de exames vestibulares de anos anteriores, levando-se em consideração o fato de que, majoritariamente, em função do exíguo tempo para desenvolvimento de grande parte do conteúdo programático referente aos três anos do Ensino Médio, as aulas serão desenvolvidas de maneira expositiva pelos professores.

- **Problematizando:** nessa seção, são apresentadas sugestões de questões de vestibular de anos anteriores, propostas de experimentos demonstrativos, propostas de simulações, vídeos ou animações que têm relação direta com o eixo cognitivo "enfrentar situações-problema". O objetivo dessa seção é focalizar o

tema do capítulo de maneira problematizada, para motivar os estudantes em relação à problemática que será discutida e debatida.

- **Compreendendo e discursando:** essa seção é destinada ao desenvolvimento propriamente dito do tema do capítulo. O objetivo dessa seção é propiciar a compreensão dos conceitos químicos de determinado fenômeno natural; para tanto, privilegia a construção do aspecto teórico do conhecimento químico e estrita relação com o aspecto fenomenológico e sua expressão na linguagem representacional utilizada pelos químicos para se referir a tais fenômenos.
- **Argumentando:** nessa seção, são apresentadas questões de exames vestibulares em que é exigida do estudante a capacidade de relacionar as informações e os conceitos desenvolvidos no capítulo e construir argumentos, empregando adequadamente a linguagem química para a resolução de situações-problema.
- **Propondo:** nessa seção, são apresentadas questões sociocientíficas que visam ao debate, ao posicionamento e à proposição de intervenções dos estudantes na realidade. Essas questões privilegiam a abordagem entre Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente, e exigem tanto o embasamento científico como argumentos valorados pela justiça, ética e moral. Vale sublinhar que, no contexto das aulas do curso pré-vestibular, há pouca disponibilidade de tempo para se trabalhar essas questões, durante as aulas regulares, porém, a cargo do professor, as questões dessa seção podem ser trabalhadas em atividades extrassala ou ainda como atividades interdisciplinares, em grandes projetos temáticos com outros professores.

Vale ressaltar que esta é uma coleção em construção, por isso, as críticas e as sugestões para melhor adequação e para o aprimoramento contínuo do material serão muito bem recebidas – e até mesmo aguardamos o retorno daqueles que realmente estão em atuação direta nos projetos.

Enfim, esperamos que esta coleção forneça os subsídios necessários para que os professores de química que atuam nos cursos pré-universitários da UNESP possam, criativa e criticamente, atuar de modo fundamentado, autônomo e inovador, a fim de que este programa de extensão cumpra verdadeiramente seu objetivo social.

Referências

BEGO, A. M. *Sistemas Apostilados de Ensino e trabalho docente*: estudo de caso com professores de Ciências e gestores de uma Rede Escolar Pública Municipal. 2013. 323 f. Tese (Doutorado em Educação para a Ciência) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2013.

BEGO, A. M.; TERRAZZAN, E. A. Características das apostilas de Ciências da Natureza produzidas por um Sistema Apostilado de Ensino e utilizadas em uma Rede Escolar Pública Municipal. *Ensaio*: Pesquisa em Educação em Ciências, Belo Horizonte, v. 17, p. 59-83, 2015.

BRASIL. Decreto n. 8.659, de 5 de abril de 1911. *Approva a lei Organica do Ensino Superior e do Fundamental na Republica*. Rio de Janeiro, 1911. Disponível em: <http://www6.senado.gov.br/legislacao/ListaPublicacoes.action?id=58698>. Acesso em: 30 jan. 2013.

BRASIL. Decreto nº 11.530, de 18 de março de 1915. *Reorganiza o ensino secundario e o superior na Republica*. Rio de Janeiro, 1915. Disponível em: <http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1910-1919/decreto-11530-18-marco-1915-522019-republicacao-97760-pe.html>. Acesso em: 30 jan. 2013.

BRASIL. Decreto nº 19.890, de 18 de abril de 1931. *Dispõe sobre a organização do ensino secundário*. Rio de Janeiro, 1931. Disponível em: <http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1930-1939/decreto-19890-18-abril-1931-504631-norma-pe.html>. Acesso em: 30 jan. 2013.

BRASIL. Lei n. 5.540, de 28 de novembro de 1968. *Fixa normas de organização e funcionamento do ensino superior e sua articulação com a escola média, e dá outras providências*. Brasília, 1968. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L5540.htm>. Acesso em: 30 jan. 2013.

BRASIL. Decreto n. 68.908, de 13 de julho de 1971. *Dispõe sôbre Concurso Vestibular para admissão aos cursos superiores de graduação*. Brasília, 1971. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1970-1979/D68908.htm>. Acesso em: 30 jan. 2013.

BRASIL. Decreto nº 79.298, de 24 de fevereiro de 1977. *Altera o Decreto nº 68.908, de 13 de julho de 1971, e dá outras providências*. Brasília, 1977. Disponível em: <http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-79298-24-fevereiro-1977-428202-publicacaooriginal-1-pe.html>. Acesso em: 30 jan. 2013.

BRASIL. Ministério da Educação. Edital nº 6, de 15 de maio de 2015. *Exame nacional do ensino médio – ENEM 2015*. Brasília, 2015. Disponível em: http://portal.inep.gov.br/web/enem/legislacao-e-documentos>. Acesso em: 24 jul. 2015.

CUNHA, L. A. *A universidade reformada*: o golpe de 1964 e a modernização do Ensino Superior. 2. ed. São Paulo: Ed. Unesp, 2007. 300 p.

FUSARI, J. C. *O planejamento do Trabalho Pedagógico*: algumas indagações e tentativas de respostas. São Paulo: FDE, 1998. (Série Idéias, n. 8, p. 44-53).

GEBARA, M. J. F.; KLEINKE, M. U. A influência dos exames de seleção para o ensino superior sobre o ensino de Física. *Tecné, Episteme y Didaxis*, set. 2007. Número extra.

GIL PÉREZ, D. et al. Para uma imagem não deformada da Ciência. *Ciência e Educação*, Bauru, v. 7, n. 2, p. 125-153, 2001.

GUIMARÃES, S. *Como se faz a indústria do vestibular*. Petrópolis: Vozes, 1984.

HAIDAR, M. de L. M. *O ensino secundário no Brasil Império*. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 2008. 272 p.

IZQUIERDO, A. M. Hacia una teoría de los contenidos escolares. *Enseñanza de las Ciencias*, Barcelona, v. 23, n. 1, p. 111-122, 2005.

KLEINKE, M. U.; GEBARA, M. J. F. Física: Capital cultural e treinamento. In: ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA EM EDUCAÇÃO EM CIÊNCIAS, 6., 2007, Florianópolis. *Atas do VI ENPEC*... Florianópolis: [s.n.], 2007.

MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H.; ROMANELLI, L. I. A proposta curricular de química do Estado de Minas Gerais: fundamentos e pressupostos. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 273-283, 2000.

NUNES, C. *A modernização do ginásio e a manutenção da ordem*. 1979. 221 f. Dissertação (Mestrado em Educação) – Instituto de Estudos Avançados em Educação, Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 1979.

NUNES, C. O "velho" e "bom" ensino secundário: momentos decisivos. *Revista Brasileira de Educação*, Rio de Janeiro, n. 14, p. 35-60, 2000.

PERES, T. R. *Educação republicana*: tentativas de reconstrução do ensino secundário brasileiro (1890-1920). 1973. Tese (Doutorado em Educação) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1973.

PIERONI, R. F. *A expansão do ensino franqueado*: um estudo de caso. 1998. 220 f. Dissertação (Mestrado em Educação) - Faculdade de Educação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

PILETTI, N. *Ensino de 2º Grau*: educação geral ou profissionalização? São Paulo: EPU-EDUSP, 1988. 126 p.

PILETTI, N. *História da educação no Brasil*. 7. ed. São Paulo: Ática, 2010.

RIBEIRO, M. L. S. *História da educação brasileira*: a organização escolar. 21. ed. Campinas: Autores Associados, 2010.

ROCHA, M. B. M. *Educação conformada*: a política de educação no Brasil (1930 – 1945). Juiz de Fora: UFJF, 2000.

SANMARTÍ, N. *Didactica de las ciencias en la educación secundaria obligatoria*. Madrid: Síntesis, 2002.

SÃO PAULO. Secretaria da Educação. *Currículo do Estado de São Paulo*: Ciências da Natureza e suas tecnologias. São Paulo, 2012. 152 p.

TERRAZZAN, E. A. Inovação escolar e a pesquisa sobre formação de professores. In: Roberto Nardi (Org.). *A pesquisa em ensino de ciências no Brasil*: alguns recortes. São Paulo: Escrituras Editora, 2007. p. 148-194.

WHITAKER, D. C. A. *A seleção dos privilegiados*: um estudo sobre a educação brasileira. São Paulo: Ed. Semente, 1981. 131 p.

WHITAKER, D. C. A. Da "invenção" do vestibular aos cursinhos populares: um desafio para a Orientação Profissional. *Revista Brasileira de Orientação Profissional*, Ribeirão Preto, v. 11, n. 2, p. 289-297, jul./dez. 2010.

1 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS E SUAS REPRESENTAÇÕES

1.1 O QUE É A QUÍMICA?

PROBLEMATIZANDO

Leia o texto abaixo que foi escrito pela atriz Denise Fraga no jornal *Folha de São Paulo* no ano de 2014:

QUÍMICA, PRA QUE TE QUERO?

03/08/2014 02h00

Denise Fraga

Meu filho vai mal em química. Meu outro filho também vai mal em química. Eu fui mal em química. Que me perdoem os químicos, mas alguém poderia me dizer por que ainda se estuda química nas escolas?

É uma linda ciência e concordo que deveríamos ter ao menos um ano de estudo da matéria para entender a composição das coisas que juntas e inter-relacionadas compõem o Universo.

Tudo é química e, pessoalmente, acredito que até as relações humanas o são. Mas não o afirmo baseada em nada que tenha aprendido no estudo de tal matéria durante minha vida escolar. Aprende-se para esquecer. E, no meu tempo, ainda se decorava a maldita tabela periódica. Não lembro de um bromo sequer e meus filhos ainda têm todas as cadeias de carbono e hidrogênio pela frente.

Tenho uma antiga discussão com uma amiga professora a respeito das matérias que compõem o currículo escolar. O acesso à informação anda no nosso bolso a um clique de nossos dedos e mesmo assim precisamos decorar os nomes do aparelho reprodutor dos platelmintos?

Podemos saber de tudo navegando por aí. Tanto pra aprender! E quem nos ensina a escolher o que queremos saber? Não poderíamos gastar o tempo de Química com algo relacionado ao autoconhecimento e à capacidade seletiva e deixar as cadeias de carbono e hidrogênio pra quem realmente precisasse delas?

Minha amiga insiste comigo defendendo o ensino das atuais matérias com o argumento de que tudo leva ao desenvolvimento e à ampliação do raciocínio. Não tenho dúvida disso.

Mas por que não optar por xadrez, por exemplo? Você já viu alguém jogar cadeias de carbono e hidrogênio com um amigo numa tarde chuvosa? Imagina que maravilha seria se todos nós fôssemos potenciais jogadores de xadrez formados pela escola?

Raciocínio ampliado e prazer nas horas de lazer. Por que precisamos aprender coisas pra esquecer depois da prova e não para nos ajudar a viver? Não esqueceríamos o que teríamos aprendido se houvesse uma matéria chamada Diálogo, por exemplo. Poder de escuta, argumentação, retórica, articulação de raciocínio aprendidos em anos de estudos semanais garantiriam com certeza melhores conversas por aí. Inclusive entre os químicos.

Fonte: <http://www1.folha.uol.com.br/colunas/denisefraga/2014/08/1494462-quimica-pra-que-te-quero.shtml>. Acesso em: 26 ago. 2015.

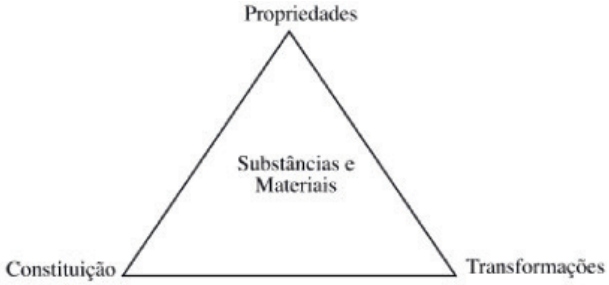


Figura 1. Representação do triângulo com as inter-relações entre os focos de interesse da Química

Fonte: MORTIMER; MACHADO; ROMANELLI, 2000, p. 276.

As propriedades das substâncias e dos materiais se referem ao conhecimento obtido por meio das observações e medidas experimentais, tais como dureza, temperatura de fusão e de ebulição, densidade, solubilidade, entre outros. Baseado nesse conhecimento, os cientistas vêm, ao longo da história, formulando explicações racionais acerca da constituição das substâncias e dos materiais, que nos permitem compreender melhor sua composição e propriedades. Esses conhecimentos fornecem subsídios para o entendimento, o planejamento, a execução e, até mesmo, a previsão das transformações das substâncias e materiais.

Esse triângulo apresenta algumas características muito importantes da Química. A primeira característica diz respeito à relação entre teoria e prática. O químico não é o profissional que apenas realiza transformações na matéria, mas que ao realizar essas transformações tem o compromisso de fazê-lo estudando suas propriedades e propondo teorias e modelos explicativos. Um cozinheiro, por exemplo, transforma a matéria de maneira espetacular, porém não tem o compromisso com a formulação de teorias e modelos. Do mesmo modo, alguns sistemas filosóficos pensam sobre a matéria e sua origem, todavia desvinculados da prática experimental. O químico é o profissional que tem o compromisso de estudar as propriedades, a constituição e as transformações dos materiais e das substâncias na inter-relação teoria-prática.

Assim, a construção do conhecimento químico envolve três aspectos que estão interligados: fenomenológico, teórico e representacional (**Figura 2**). O aspecto fenomenológico se refere à dimensão empírica da Química, em que são realizadas observações, medições e formulação de leis. O aspecto teórico está relacionado à dimensão teórica em que são formuladas as explicações e os modelos sobre os fenô-

menos. Por fim, o aspecto representacional diz respeito à linguagem Química em que são desenvolvidos e sistematizados os símbolos, fórmulas, equações, gráficos, etc.

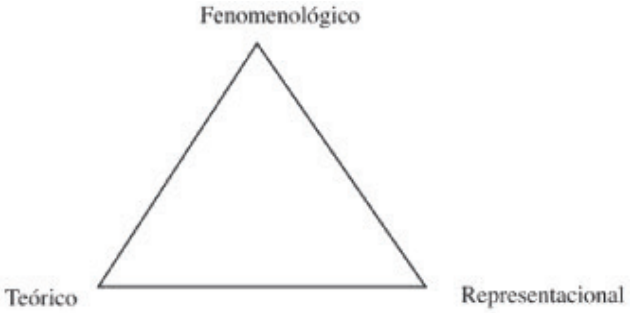


Figura 2. Representação do triângulo com as inter-relações entre os três aspectos do conhecimento Químico
Fonte: MORTIMER; MACHADO; ROMANELLI, 2000, p. 277.

O aprendizado da Química ocorre quando o estudante consegue tanto apropriar-se como transitar entre esses aspectos. A Química pode ser conceituada como um sistema teórico-conceitual e teórico-metodológico com o qual buscamos interagir, explicar e representar o mundo material e suas transformações.

Para auxiliar a responder às nossas questões iniciais, vale a pena considerar que, com a promulgação da Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional de 1996 (LDBEN), o Ensino Médio (EM) passou a ter um caráter terminal da Educação Básica (EB). Esse caráter indica seu papel de encerramento de um ciclo educativo que tem como finalidade última a formação para a cidadania. Percebe-se aí um deslocamento da função meramente propedêutica, apenas de passagem, para uma função formativa que inclui a educação para: a participação efetiva do educando na sociedade, a preparação para o ingresso no mercado de trabalho e a continuação dos estudos no Ensino Superior.

Considerando que os conceitos e aspectos tecnológicos desenvolvidos e trabalhados pela área das Ciências da Natureza fazem parte da formação geral do cidadão, o aprendizado da Química pelos alunos do EM, segundo a LDBEN, implica a compreensão das transformações químicas que ocorrem no mundo físico de forma abrangente e integrada. Assim, os indivíduos poderão julgar com fundamento as informações advindas da tradição cultural, da mídia, da própria escola, e tomar decisões autonomamente.

Por ser uma área do conhecimento, a Química se constitui em uma nova e diferenciada forma de ver o mundo e de se pensar e se discursar sobre seus fenômenos. Muito mais do que decorar fórmulas e símbolos sem sentido, o estudo da Química envolve uma maneira mais elaborada e complexa de observar, de interagir

e de se expressar sobre os fenômenos da natureza. E, assim como os conhecimentos das artes, das línguas, das ciências humanas, o conhecimento da ciência Química é um patrimônio histórico e sociocultural da humanidade ao qual todo cidadão tem direito de acesso. Cabe aos espaços educativos democratizar esse saber de modo a ampliar a visão de mundo dos estudantes e ampliar seu repertório cultural, para ter mais elementos que permitam sua participação competente, crítica e cidadã na sociedade em que vivemos.

Argumentando

(UFG - 2001 - Adaptado) Utilizando-se dos conhecimentos da Química, analise as situações cotidianas descritas a seguir, e responda às proposições.
I. "Um automóvel em movimento"
II. "Uma parede sendo pintada com cal"
III. "Uma pessoa dissolvendo sal de cozinha em água"
a) Identifique um fenômeno químico ou um fenômeno físico em cada uma das situações.
b) Identifique, em uma das situações, a ocorrência de uma reação química e escreva sua equação.
c) Identifique uma situação em que ocorre um fenômeno reversível e outra em que ocorre um irreversível. Justifique a sua resposta.

a) I-fenômeno físico: considerar apenas o movimento do automóvel;
I-fenômeno químico: considerar a combustão que é necessária ao movimento do automóvel por ignição.
II-fenômeno físico: considerar a evaporação da água após a pintura;
II-fenômeno químico: considerar a formação da cal [$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$].
III-fenômeno físico: considerar a dissociação do sal de cozinha (cloreto de sódio) em água
b) reação química: considerar a combustão que é necessária ao movimento do automóvel por ignição.
Considerando apenas o octano da gasolina - C_8H_{18}
Equação de combustão: $1C_8H_{18}(l) + 25/2\ O_2(g) \rightarrow 8CO2(g) + 9H_2O(l)$
c) a evaporação e condensação da água: não ocorre mudança na estrutura da matéria e é um fenômeno reversível: $H_2O(l) \leftrightarrows H_2O(v)$
a combustão da gasolina: provoca mudança na estrutura da matéria e é um fenômeno irreversível: $1C_8H_{18}(l) + 25/2\ O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(l)$

Transformação significa modificação, mudança, alteração. Para que possamos descrever uma transformação ocorrida, é necessário observá-la em dois momentos diferentes: estado inicial e estado final. Dizemos que ocorreu uma transformação na matéria quando, ao compararmos as propriedades no estado inicial e no estado final, notamos modificações. Entretanto, uma transformação física não modifica a matéria do mesmo modo que uma transformação química.

TRANSFORMAÇÃO FÍSICA: é aquela que não altera a composição da matéria, altera apenas a sua forma, ou seja, não ocorre a modificação das substâncias iniciais ou formação de novas substâncias.

TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA: é aquela que altera a composição da matéria, hà formação de novas substâncias, ou seja, há a modificação das substâncias iniciais e a formação de novas espécies químicas.

(**PUC** Campinas - 2004) Considere a seguinte receita caseira para o preparo de um bolo de fubá:
I. Misture bem 3 ovos, 2 xícaras de açúcar, 1 1/2 xícara de fubá, 1 xícara de leite, 6 colheres (das de sopa) de óleo, 1 colher (das de sopa) de fermento químico e bata bem até ficar uma massa uniforme.
II. Acrescente erva-doce a gosto e despeje na assadeira previamente untada.
III. Leve ao forno pré-aquecido até que o bolo esteja assado e corado.
Há ocorrência de transformação química em
a) I, somente.
b) II, somente.
c) III, somente.
d) I e III, somente.
e) I, II e III.

Considerando que em uma transformação química deve haver a modificação das substâncias iniciais e a formação de novas substâncias, pode-se afirmar que ocorrem transformações químicas nos processos I e III.

Propondo

Baseado nas discussões anteriores, analise a propaganda seguinte que trata de produtos "sem química" para crianças, discuta com seu professor e seus colegas de sala. Como sugestão, elabore uma dissertação sobre o tema, essa pode ser uma boa oportunidade para discutir sobre a Química e melhorar suas habilidades em redação. Se possível, converse com o professor de redação sobre a proposta.

Figura 3. Peça publicitária apresentada no site de determinada empresa
Fonte: Internet.

1.2 Leis ponderais e volumétricas e teoria atômico-molecular clássica

Problematizando

(**ENEM** 2010) Atualmente, sistemas de purificação de emissões poluidoras estão sendo exigidos por lei em um número cada vez maior de países. O controle das emissões de dióxido de enxofre gasoso, provenientes da queima de carvão que contém enxofre, pode ser feito pela reação desse gás com uma suspensão de hidróxido de cálcio em água, sendo formado um produto não poluidor do ar. A queima do enxofre e a reação do dióxido de enxofre com o hidróxido de cálcio, bem como as massas de algumas das substâncias envolvidas nessas reações, podem ser assim representadas:
enxofre (32 g) + oxigênio (32 g) → dióxido de enxofre (64 g)
dióxido de enxofre (64 g) + hidróxido de cálcio (74 g) → produto não poluidor.
Dessa forma, para absorver todo o dióxido de enxofre produzido pela queima de uma tonelada de carvão (contendo 1% de enxofre), é suficiente a utilização de uma massa de hidróxido de cálcio de, aproximadamente:
a) 23 kg
b) 43 kg
c) 64 kg
d) 74 kg
e) 138 kg

Vimos, anteriormente, a diferença entre transformação física e transformação química e que estas se caracterizam por formar novas substâncias. Para podermos resolver o problema do ENEM apresentado, precisaremos entender as leis quantitativas que regem as transformações químicas. Além disso, precisamos compreender a diferença entre lei e teoria, bem como o significado dos modelos teóricos que a Química utiliza para a explicação das transformações químicas, além da notação particular para representar essas transformações.

Compreendendo e discursando

A História da Química é bastante complexa e apresenta uma série de acontecimentos e uma série de atores que, grande parte das vezes, foram registradas e divulgadas hegemonicamente, a partir de uma visão eurocêntrica. Assim, para efeitos estritamente didáticos e por razões de espaço, apresentaremos apenas alguns recortes dessa história a fim de ilustrar certos marcos importantes para o entendimento de determinado fenômeno, sem a pretensão de esgotar ou de tornar o assunto simplista. Cabe, entretanto, sublinhar que o conhecimento científico é uma construção humana, em evolução e desenvolvimento. Construção que está integrada a uma comunidade de comunicação em que novos conhecimentos são, constantemente, gerados, modificados e validados e, portanto, não constituem verdades incontestáveis. Além disso, deve ser considerado que a atuação da comunidade científica se desenvolve no contexto histórico de uma sociedade em que as possíveis implicações sociais, econômicas e ambientais não podem ser ignoradas em vista de uma visão de Ciência

"acima do bem e do mal". Evita-se, assim, uma visão mistificada, a-histórica, neutra e reducionista da natureza da Ciência[1].

Como apresentado anteriormente na **Figura 2**, o aspecto fenomenológico da Química se refere à sua dimensão empírica em que são realizadas observações, medições e formulação de leis. Agora teremos condições de detalhar e discutir melhor essa afirmação. No geral, denominam-se **Leis Ponderais** todas as generalizações acerca das massas das substâncias envolvidas em uma reação química. Dentre as principais leis ponderais destacam-se: a Lei de Conservação da Massa e a Lei das Proporções Constantes.

1.2.1 Lei de conservação da massa

O ser humano, mesmo sem o conhecimento químico, vem promovendo transformações na matéria desde os passados mais remotos. A produção de alimentos, de armas, de ferramentas, dentre outros, envolve transformações na matéria, ou seja, a ocorrência de transformações químicas.

Entretanto, durante a idade moderna, no contexto europeu, sob os ideais iluministas, ocorrem os processos de *diferenciação* e *autonomização* das esferas da moral, da ciência e da arte, que passam a se reger por critérios de verdade próprios e independentes dos valores místicos e metafísicos que eram fontes de legitimação das sociedades tradicionais[2]. O projeto de emancipação racional propalado pelo iluminismo, em síntese, tem seu fundamento na expressão kantiana "*sapere aude" (ouse saber)*, o qual encerra o ideário de hegemonia da razão, que deveria significar a libertação da tirania e da superstição características da idade média. Nesse contexto, a ciência tem seu *status* aumentado e passa a ser instrumento de legitimação e de produção de conhecimento.

No âmbito da Química, o cientista francês Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794), assim como outros cientistas de seu tempo, realizava várias transformações químicas em seu laboratório. Entretanto, a perspicácia de Lavoisier estava em realizar os experimentos com reações químicas utilizando algumas técnicas bastante inventivas e inovadoras para a época:

- Uso de balanças de alta precisão;
- Realização de reações químicas em ambientes fechados;
- Observação, medição e anotação cuidadosa das massas das substâncias utilizadas.

[1] Para uma visão mais aprofundada do assunto, ver Chassot (2013) e Loguercio e Del Pino (2006).

[2] Caracterizada por uma produção pré-capitalista, uma técnica pré-industrial e uma ciência pré-moderna

Através de observações e de muito trabalho experimental e intelectual, Lavoisier verificou experimentalmente que havia uma regularidade na massa dos reagentes e dos produtos de várias reações de combustão, tais como:

carbono grafita + oxigênio → gás carbônico				
3 g	+	8 g	=	11 g
mercúrio metálico + oxigênio → óxido de mercúrio				
100,5 g	+	8,0 g	=	108,5 g
nitrogênio + oxigênio → monóxido de nitrogênio				
7 g	+	8 g	=	15 g

Essa regularidade ficou conhecida como Lei de Conservação da Massa ou Lei de Lavoisier: *em uma reação química realizada em recipiente fechado, a soma das massas dos reagentes é igual à soma das massas dos produtos.*

Por meio de várias análises quantitativas de reações de síntese e de análise, Lavoisier também constatou que não apenas as massas se conservam durante uma reação química, mas também os elementos. Fato que pôs fim ao mito alquimista de que seria possível transformar metais em ouro apenas através de transformações químicas.

Mais tarde fora atribuída também a Lavoisier a máxima popular de que "*na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma*", ressaltando que, em qualquer sistema, físico ou químico, não é possível se criar e nem se destruir matéria, apenas é possível transformá-la de uma forma em outra, ou seja, não se pode criar algo do nada nem transformar algo em nada[3].

Aos 25 anos, Lavoisier se tornou membro da Academia Real de Ciências de Paris e, em 1786, lançou um livro intitulado *Traité élémentaire de chimie*, considerado por muitos historiadores da ciência como um marco do nascimento da Química no ocidente. Entretanto, no mesmo ano eclodira a Revolução Francesa, e Lavoisier foi acusado de peculato[4], considerado inimigo do povo francês e preso. Apesar de suas contribuições científicas e de várias cartas de clemência da comunidade científica, Lavoisier foi guilhotinado em 1794 pelos revolucionários.

1.2.2 Lei das proporções constantes

Apesar dos grandes avanços acerca da conservação da massa nas reações químicas, Lavoisier acreditava que os elementos poderiam se combinar em uma va-

[3] Essas afirmações se aplicam apenas para as reações químicas, nas quais não há alteração na composição e no arranjo nuclear dos átomos envolvidos. No capítulo sobre radioatividade, você terá a oportunidade de estudar as reações nucleares em que há variação da massa dos participantes e que pode haver o fenômeno da transmutação.

[4] É um tipo penal próprio de funcionários públicos contra a administração em geral, no qual o funcionário se apropria ou desvia valores ou bens dos quais tem posse justamente em função do cargo que exerce. Lavoisier participou da "Ferme Général", um sistema utilizado naquele tempo, na França, para a taxação de impostos. O sistema era muito impopular na época, principalmente entre os que pagavam impostos (o povo).

riedade infinita de proporções. Coube a outro cientista francês, Joseph Louis Proust (1754-1826), que se refugiara na Espanha fugindo da Revolução Francesa, a identificação de outra regularidade nas reações químicas. Proust realizou cuidadosas investigações sobre o tipo e a quantidade de elementos presentes em diversas substâncias compostas e verificou que, ao formar substâncias, os elementos se combinam apenas em proporções definidas por **números inteiros**.

A substância composta água, ao sofrer eletrólise, tem seus elementos constituintes, oxigênio e hidrogênio, separados conforme a reação a seguir[5]:

Reação	**água → hidrogênio + oxigênio**
1º experimento	9,0 g → 1,0 g + 8,0 g
2º experimento	4,5 g → 0,5 g + 4,0 g
3º experimento	18,0 g → 2,0 g + 16,0 g

Conforme se verifica na reação, a proporção das massas de hidrogênio e oxigênio que formam a água é de 1:8. Se aumentarmos ou se diminuirmos as massas envolvidas no processo, constata-se que a proporção permanecerá constante. Assim, a eletrólise de 4,5g de água gera 0,5g de hidrogênio e 4,0g de oxigênio; já a eletrólise de 18,0g de água gera 2,0g de hidrogênio e 16,0g de oxigênio, ou seja, a mesma proporção de 1:8.

Para entendermos melhor as consequências dessa constatação empírica, vejamos o exemplo:

Reação	**cobre metálico + enxofre → sulfeto de cobre II**
1º experimento	10g + 0,5g → 10,5g
2º experimento	20g (excesso) + 0,5g → 10,5g
3º experimento	10g + 1,0g (excesso) → 10,5g

No primeiro experimento, observa-se que 10g de cobre metálico reagem com 0,5g de enxofre para formar 10,5g de sulfeto de cobre II. No segundo experimento, apesar da utilização de maior quantidade inicial, apenas 10g de cobre metálico reagiram proporcionalmente com 0,5g de enxofre e, consequentemente, 10 g de cobre metálico em excesso não reagiram. Já no terceiro experimento, 10,0g de cobre metálico reagiram proporcionalmente apenas com 0,5g de enxofre, apesar da utilização de 0,5g de excesso de enxofre que não reagiram.

[5] Por se tratar de exemplos estritamente didáticos, todas as reações apresentadas nesse capítulo não trazem um tratamento aprofundado das questões concernentes aos algarismos significativos e nem à precisão de medidas e erros experimentais, bem como os estados de agregação das substâncias participantes.

Outra implicação dessas constatações experimentais se refere à formação de substâncias distintas a partir da combinação entre proporções definidas diferentes entre os mesmos elementos. Veja os exemplos:

Reação A	**carbono grafita + oxigênio → produto I**
1º experimento	3 g + 4 g → 7 g
2º experimento	6 g + 8 g → 14 g

Reação B	**carbono grafita + oxigênio → produto II**
1º experimento	3 g + 8 g → 11 g
2º experimento	6 g + 16 g → 22 g

Em uma primeira análise apressada, podemos pensar que a reação entre carbono grafita e oxigênio não seguiu uma proporção definida, porém esses dois exemplos revelam que os elementos se combinaram em proporções distintas como consequência da formação de substâncias compostas diferentes. Enquanto na "Reação A" o produto formado é o *monóxido de carbono*, na "Reação B" o produto formado é o *dióxido de carbono*. Portanto, não é só o tipo do elemento, mas também a quantidade em que cada elemento químico pode se combinar que influencia a substância a ser formada. A proporção 1:1,33 entre carbono grafita e oxigênio leva à formação de monóxido de carbono, e a proporção 1:2,67 conduz à formação do dióxido de carbono. Todavia, tanto a reação de produção do monóxido de carbono como a reação de produção do dióxido de carbono apresentam a regularidade observada por Proust.

Essa generalização ficou conhecida como Lei das Proporções Constantes ou Lei de Proust: *a proporção em massa das substâncias que reagem e que são produzidas em uma determinada reação química é fixa, constante e invariável*.

Essas constatações são importantes para a diferenciação entre substância pura e mistura, uma vez que, se para um dado material não ocorrer a verificação das Leis das Proporções Constantes, esse material não é uma substância pura, mas uma mistura de substâncias[6].

Agora temos condições de retomar a discussão do problema do ENEM apresentado anteriormente.

[6] Esse conceitos serão definidos e detalhados mais à frente.

Se a reação de combustão do enxofre é representada pela expressão:
enxofre (32 g) + oxigênio (32 g) →dióxido de enxofre (64 g)
Então, se apenas 1% de 1 tonelada de carvão (10^6 g de carvão) é formada por enxofre, teremos uma massa de $1x10^4$ g de enxofre. De acordo com a Lei das Proporções Constantes, se 32 g de enxofre reagem com 32 g de oxigênio para formar 64 g de dióxido, então $1x10^4$ g de enxofre reagirá com $1x10^4$ g de oxigênio para formar $2x10^4$ g de dióxido de enxofre.
Na segunda etapa do processo, a reação entre dióxido de enxofre e hidróxido de cálcio é representada pela expressão:
dióxido de enxofre (64 g) + hidróxido de cálcio (74 g) → produto não poluidor.
Assim, teremos a seguinte relação de proporção:
64 g dióxido de enxofre --------- 74 g hidróxido de cálcio
$2x10^4$ g dióxido de enxofre ----- x
x = $2,3x10^4$ g de hidróxido de cálcio = 23 kg de hidróxido de cálcio

A partir do estudo dessas duas Leis Ponderais, podemos discutir mais detalhadamente a diferença entre **lei** e **teoria**. Conforme apresentado, as leis se referem à constatação empírica de regularidades acerca de fenômenos da natureza, ou seja, podemos afirmar que lei é sempre uma generalização, uma afirmação válida para qualquer caso que se enquadre em sua estrutura. A Lei de Lavoisier afirma a conservação da massa e a Lei de Proust afirma que as proporções são sempre as mesmas em uma reação química, mas não as explica. As leis, portanto, estão relacionadas ao aspecto fenomenológico do conhecimento químico.

Por sua vez, as teorias relacionadas ao aspecto teórico do conhecimento químico são conjecturas racionais elaboradas para descrever e explicar determinados fenômenos. É o aspecto teórico do conhecimento químico que irá apresentar as respostas, ou melhor, as explicações teóricas para as generalizações apresentadas por leis. Com efeito, as leis e as teorias têm uma relação muito importante: as teorias precisam explicar o que as leis afirmam. Para tanto, as teorias necessitam estar em acordo com as evidências experimentais disponíveis nas quais se baseiam.

Logo, podemos nos questionar: por que a massa se conserva em uma reação química? Por que a reação entre as substâncias ocorre em proporções constantes? O que há na composição da matéria responsável por tais regularidades?

1.2.3 Teoria atômica de Dalton

Antes de iniciarmos as discussões acerca da Teoria atômica de Dalton propriamente dita, vale a pena aprofundarmos um pouco mais nosso entendimento sobre o aspecto teórico do conhecimento químico e a formulação de modelos explicativos. Para tanto, veja a atividade investigativa proposta:

Atividade investigativa: "a caixa preta"

Professor: inserir cerca de três objetos diferentes (como borracha, bolinha de gude, clipes, etc.) em uma caixa de sapatos e lacrar a caixa com fita isolante. Certifique-se de que os estudantes não tenham visto os objetos contidos na caixa. Monte quantas caixas achar necessário para a realização da atividade em grupo.

Dinâmica: cada grupo de estudantes deve formular hipóteses sobre os objetos contidos na caixa, mas sem abrir a caixa, apenas utilizando a descrição dos dados obtidos, como diferentes sons, pesos, etc. Depois cada grupo deve formular um modelo para os tipos de objetos contidos na caixa.

Debate: discuta as conclusões de cada grupo a respeito dos objetos e confronte as diferentes hipóteses e modelos propostos.

Evidentemente que, na atividade proposta, é possível abrir a caixa e verificar diretamente quais dos objetos estavam presentes. Essa atividade objetivava apenas ilustrar o processo de formulação de hipóteses utilizando dados empíricos. Entretanto, muitos dos fenômenos investigados pela Ciência não podem ser observados diretamente, e os cientistas têm apenas os dados experimentais à sua disposição para formulação de hipóteses e modelos.

Retornando nossa discussão acerca dos aspectos do conhecimento químico, enquanto o aspecto fenomenológico se atém aos dados empíricos, o aspecto teórico extrapola essa dimensão em direção à idealização do fenômeno por meio da formulação de conjecturas e modelos explicativos, mas deve guardar relação com esses mesmos dados empíricos e ser capaz de prever o comportamento dos sistemas modelados. Os modelos são, então, ferramentas utilizadas pelos cientistas para a produção de conhecimentos. Os modelos são produtos da Ciência e, por serem idealizados, não podem ser confundidos como "cópias" da realidade[7]. Por isso, as teorias e os modelos devem ser considerados como formulações provisionais e que podem sofrer revisões no futuro em função do acesso a novos dados empíricos que coloquem "em cheque" sua validade.

O final do Século XVIII foi pródigo na identificação de regularidades acerca das reações químicas por meio da formulação das Leis Ponderais, entretanto não havia uma teoria consensualmente aceita capaz de explicar essas regularidades. Coube ao meteorologista e químico inglês John Dalton (1766-1844) formular uma teoria sobre a constituição da matéria. Os estudos sobre o comportamento dos gases na atmosfera e das misturas gasosas conduziram Dalton a formular que toda espécie de matéria seria composta por minúsculas partículas individuais. Em 1803, Dalton escreveu um artigo para a "*Manchester Literary and Philosophical Society*", no qual cita

[7] Para uma discussão mais aprofundada sobre o papel dos modelos na Ciência, ver Ferreira e Justi (2008).

que pegou emprestado o termo "átomo" dos filósofos gregos para se referir às minúsculas partículas individuais que comporiam a matéria, e apresenta a primeira tabela de pesos atômicos. Buscando expandir sua teoria, em 1808, Dalton publicou o livro intitulado *A new system of chemical philosophy* no qual apresentava seus postulados[8] sobre a constituição da matéria. Em 1810, publicou um apêndice em seu livro com detalhes práticos sobre seus postulados.

Os postulados de Dalton sobre a constituição da matéria podem ser organizados nos seguintes itens:

I. Todas as substâncias são constituídas de minúsculas partículas individuais, denominadas átomos.

II. As substâncias simples, ou elementos, são formadas de "átomos simples", que são átomos isolados. Os "átomos isolados" são maciços e indivisíveis.

III. As substâncias compostas são formadas de "átomos compostos", capazes de se decompor em "átomos simples" durante as reações químicas; a massa de um "átomo composto" é igual à soma das massas de todos os "átomos simples".

IV. Todos os átomos de uma mesma substância simples são idênticos na forma, no tamanho, nas massas e nas demais propriedades.

V. Átomos de substâncias diferentes possuem forma, tamanho, massa e propriedades diferentes.

VI. Átomos combinam-se de acordo com a regra da máxima simplicidade, ou seja, em proporções fixas e definidas, normalmente em números pequenos, por exemplo: 1:1; 2:1; 3:2, etc.

VII. Em reações químicas, os átomos não podem ser criados nem destruídos, são apenas combinados, separados e rearranjados.

Dalton também foi bastante habilidoso na elaboração de modelos dos átomos, bem como no desenvolvimento de uma simbologia particular para representar as reações químicas. Cabe aqui discutirmos o terceiro aspecto do conhecimento químico: o aspecto representacional. Esse aspecto, como dito anteriormente, diz respeito à linguagem química em que são desenvolvidos e sistematizados os símbolos, equações, dentre outros, para representar e expressar as teorias e modelos desenvolvidos. Por isso, esses símbolos e equações não devem ser simplesmente decorados acriticamente, mas compreendidos a partir de seu contexto histórico, teórico e fenomenológico. Veja na **Figura 4** os símbolos de alguns elementos e de alguns "átomos compostos", de acordo com o modelo de Dalton.

[8] Postulados são uma série de afirmações que se admitem, uma vez que servem de ponto de partida para a dedução ou conclusão de outras afirmações.

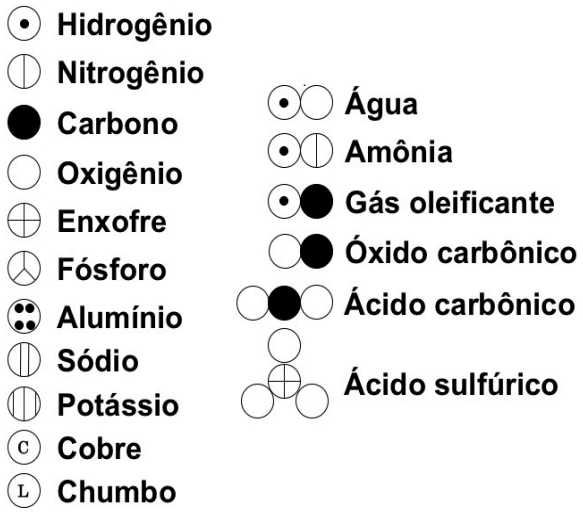
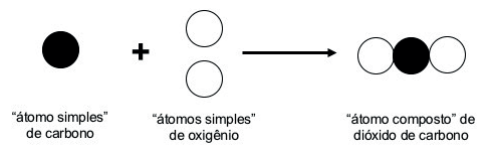
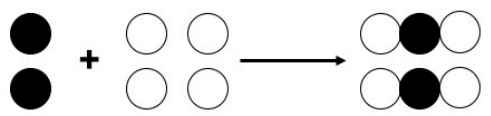


Figura 4. Símbolos de alguns elementos e de alguns "átomos compostos" de acordo com o modelo de Dalton
Fonte: Domínio Público.

De acordo com a teoria atômica de Dalton, em uma reação química a massa se conserva, pois é impossível destruir ou criar átomos, ocorrendo apenas seu rearranjo. Já as proporções constantes decorrem da quantidade e da combinação dos átomos envolvidos, logo a duplicação da massa resultará na duplicação do número de átomos participantes da reação. No caso da reação de formação do dióxido de carbono, os "átomos simples" de carbono e de oxigênio se combinam em uma proporção definida diferente, mantendo ainda a regra da máxima simplicidade.

Reação B	**carbono grafita + oxigênio → dióxido de carbono**
1º experimento	3 g + 8 g → 11 g
Representação atômica	
2º experimento	6 g + 16 g → 22 g
Representação atômica	

Apesar de seu poder explicativo, a teoria atômica de Dalton não foi imediata e amplamente aceita pela comunidade científica no século XIX, tendo momentos de grande reconhecimento, mas também momentos de questionamentos. A comunidade científica do século XIX chegou a se dividir em atomistas e anti-atomistas. Para se ter uma ideia dos debates acirrados da época, em 1860, o renomado químico alemão August Kekulé Von Stradonitz (1829-1896), com auxílio do químico francês Charles Adolphe Wurtz (1817-1884) e do alemão Karl Weltzien (1813-1870), organizou um congresso em Karlsruhe, na Alemanha[9], com a participação de 140 importantes químicos dos diferentes continentes, a fim de discutir alguns aspectos polêmicos da Química, tais como:

I. Definição de noções químicas importantes, como as que são exprimidas pelas palavras: átomo, molécula, equivalente, atômico, básico;

II. Estabelecimento de uma notação e de uma nomenclatura uniforme.

III. O posicionamento de Kekulé, no congresso, acerca da realidade atômica ilustra bem a situação do processo de reconhecimento da teoria atômica de Dalton na época:

> Eu não hesito em dizer que, de um ponto de vista filosófico, eu não acredito na existência real de átomos, tomando a palavra no seu significado literal de partículas indivisíveis de matéria. Eu prefiro esperar que nós possamos algum dia encontrar, para o que nós agora chamamos átomos, uma explicação mecânico-matemática para o peso atômico, a atomicidade e numerosas outras propriedades dos chamados átomos. Como químico, porém, eu recomendo a suposição de átomos, não apenas como recomendável, mas como absolutamente necessária à Química. Eu irei até mais longe, e declaro minha crença de que átomos químicos existem, de modo que o termo seja compreendido para denotar aquelas partículas da matéria que não possam ser submetidas a divisões posteriores em metamorfoses químicas. Deverá o progresso da Ciência levar a uma teoria da constituição de átomos químicos, importante tal como um conhecimento poderia ser para a filosofia geral da matéria, isto seria apenas uma pequena alteração na própria Química. O átomo químico permanecerá sempre a unidade química (KEKULÉ apud OKI, 2007, p. 27).

Conforme afirmamos anteriormente, as teorias e os modelos são formulações baseadas no aspecto fenomenológico, mas, não sendo a própria realidade, estão sujeitos a reformulações ou adaptações de acordo com novas constatações empíricas que contradigam seus pressupostos. Pois bem, na próxima seção veremos alguns dados experimentais que colocaram alguns dos postulados de Dalton "em xeque".

[9] Para uma excelente discussão dos aspectos históricos do congresso, ver Oki (2007).

1.2.4 Lei das proporções volumétricas constantes, hipótese de Avogadro e o conceito de molécula

O físico e químico francês Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) estudava as propriedades de combinação dos gases e, como parte dessas pesquisas, realizou vários experimentos de decomposição e síntese da água e de outras substâncias.

Após a análise de seus dados experimentais, Gay-Lussac identificou que há uma proporção constante de volumes que reagem e que são produzidos em qualquer reação entre substâncias no estado gasoso, sob pressão e temperatura constantes.

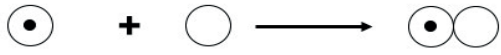
Veja o exemplo da reação, à pressão e temperatura constantes, de síntese de vapor de água a partir dos gases hidrogênio e oxigênio:

Reação	**hidrogênio**	**+**	**oxigênio**	**→**	**água**
1º experimento	10 L	+	5 L	→	10 L
2º experimento	2 L	+	1 L	→	2 L
3º experimento	30 L	+	15 L	→	30 L

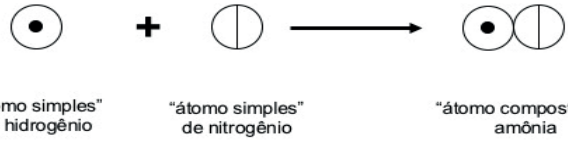
Para essa reação, observa-se a proporção constante de dois volumes de hidrogênio para um volume de oxigênio, produzindo dois volumes de água. Essas regularidades acerca das proporções dos volumes, que reagem à pressão e temperatura constantes, ficaram conhecidas como Lei das Proporções Volumétricas Constantes ou Lei Volumétrica de Gay-Lussac: *os volumes das substâncias gasosas que reagem e que são produzidas nas mesmas condições de temperatura e pressão guardam entre si uma relação de números inteiros e pequenos*.

Gay-Lussac acreditava que essas constatações experimentais reforçavam a teoria de Dalton e, baseado nisso, elaborou a seguinte hipótese explicativa: *volumes iguais de gases diferentes, nas mesmas condições de pressão e temperatura, contêm o mesmo número de átomos*.

Repare que, de acordo com as formulações de Dalton, um "átomo simples" de hidrogênio reagia com um "átomo simples" de oxigênio, formando um "átomo composto" de água.

Reação	**hidrogênio**	**+**	**oxigênio**	**→ água**
Relação de massa	1 g	+	8 g	→ 9 g
Representação atômica	 "átomo simples" de hidrogênio		"átomo simples" de oxigênio	"átomo composto" de água

Ora, essa formulação estava incompatível com os dados experimentais de que a proporção de volumes da reação de produção do vapor de água seria de 2:1:2. Outras contradições como essa também foram verificadas na prática em várias outras reações como, por exemplo, a de produção do gás amônia.

Reação	**nitrogênio** + **hidrogênio** → **amônia**
Relação de massa	14 g + 1 g → 15 g
Representação atômica	
Relação volumétrica	1 volume + 3 volumes → 2 volumes

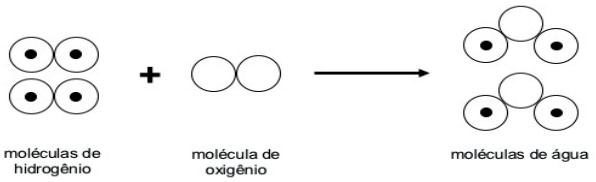
Dalton rejeitou essa hipótese de que amostras gasosas com o mesmo número de átomos de diferentes elementos ocupassem volumes iguais, uma vez que a dimensão dos átomos de elementos distintos deveria ser também distinta e, portanto, o mesmo número de átomos diferentes não poderia ocupar o mesmo volume. Porém, a Lei Volumétrica de Gay-Lussac apresentava forte base experimental e questionava essa concepção de Dalton, uma vez que para reações diferentes, partindo da mesma quantidade de hidrogênio, tinham-se proporções distintas em volumes para esse mesmo gás, o que era na realidade um grande contrassenso.

Esse grande impasse foi resolvido pela proposta formulada pelo cientista italiano Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro (1776-1856), em um artigo publicado em 1811 no jornal *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle,* no qual introduziu o conceito de molécula. Para Avogadro, as moléculas seriam formadas de pequenos agregados de átomos e esses agregados poderiam ser de elementos químicos iguais ou diferentes. Assim, Avogadro *considerava que moléculas poderiam ser formadas por dois átomos do mesmo elemento químico, o que não era aceito por Dalton.* Essa concepção abandonava a ideia de "átomo composto" e introduzia a ideia de molécula. Nesse mesmo artigo, a fim de explicar a Lei Volumétrica de Gay-Lussac, Avogadro enunciou a seguinte hipótese: *nas mesmas condições de temperatura e pressão, volumes iguais de quaisquer gases contêm o mesmo número de partículas.*

Assim, levando em consideração a hipótese atômica de constituição da matéria e para que sejam explicados:

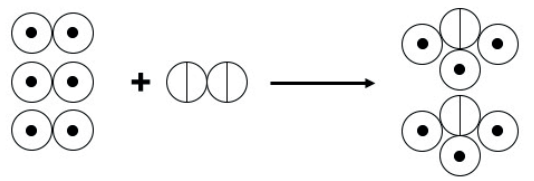
- a proporção constante de dois volumes de hidrogênio para um volume de oxigênio, produzindo dois volumes de água obtida experimentalmente;
- a conservação da massa das substâncias participantes;
- a proporção definida da reação entre as massas de hidrogênio e oxigênio;

- e o mesmo número de partículas em volumes iguais de gases nas mesmas condições de temperatura e pressão,
- é necessário supor o arranjo atômico-molecular que segue.

Reação	**hidrogênio** + **oxigênio** → **água**
Relação de massa	1 g + 8 g → 9 g
Relação volumétrica	2 volumes + 1 volume → 2 volumes
Representação atômico-molecular	 moléculas de hidrogênio; molécula de oxigênio; moléculas de água

Essas suposições são particularmente importantes para a compreensão e explicação da reação de síntese da amônia em relação aos seguintes aspectos:

- a proporção constante de um volume de nitrogênio para três volumes de hidrogênio, produzindo dois volumes de amônia;
- a conservação da massa das substâncias participantes;
- a proporção definida da reação entre as massas de hidrogênio e oxigênio;
- o mesmo número de partículas em volumes iguais de gases nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Reação	**nitrogênio** + **hidrogênio** → **amônia**
Relação de massa	14 g + 1 g → 15 g
Relação volumétrica	1 volume + 3 volumes → 2 volumes
Representação atômico-molecular	 moléculas de hidrogênio; molécula de nitrogênio; moléculas de amônia

As proposições de Avogadro não foram prontamente aceitas pela comunidade científica da época, cabendo ao cientista também italiano Stanislao Cannizzaro (1826-1910) retomar e defender as esquecidas ideias de Avogadro, no Congresso de Karlsruhe, em 1860. Por meio do posicionamento de Cannizzaro no congresso, a hipótese de Avogadro teve sua consagração, quatro anos após a morte de seu formulador.

Todas essas posições conflitantes no desenvolvimento da Química reforçam nossas afirmações anteriores de que o desenvolvimento da Ciência não é um processo linear, cumulativo e independente do contexto histórico e social. Não se trata da produção de verdades absolutas, mas, sim, um processo de construção sociocultural em que novos conhecimentos são, constantemente, gerados, modificados e validados.

1.2.5 Linguagem e notações químicas

Com as contribuições advindas dos trabalhos de Lavoisier, Proust, Gay-Lussac e tantos outros cientistas, a Química passou a ganhar notoriedade no ocidente como área específica do conhecimento, no final do Século XVIII. Pode-se dizer que Dalton contribuiu significativamente no que se refere à tentativa de sistematização de uma linguagem particular da Química para representar as substâncias e as reações químicas. Entretanto, a notação simbólica de Dalton não era muito prática, como pudemos ver anteriormente na **Figura 4**.

Dentre esses esforços, o trabalho de sistematização elaborado pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), publicado em 1814, ganhou grande aceitação pela comunidade científica da época, tanto que em 1819 já era amplamente adotado pelos principais periódicos da área. Baseado no livro publicado por Lavoisier, Berzelius conseguiu chegar a um sistema altamente simples e lógico para notação química de elementos, de substâncias e de reações químicas, que é a base do moderno sistema de notação química internacional.

A adoção de um sistema único e internacional de notação é extremamente importante para o avanço da Ciência, uma vez que permite o intercâmbio de ideias, de resultados de pesquisa e de interesses de investigação em uma linguagem compreendida por toda a comunidade de pesquisadores de determinada área. Do mesmo modo que outras áreas das Ciências da Natureza, a Química possui seus princípios e métodos investigativos, suas teorias e modelos e uma complexa e elaborada **linguagem própria**. O aspecto representacional do conhecimento químico se refere à linguagem da Química com símbolos e notações dotados de significado historicamente desenvolvido e consolidado. A título de síntese e sistematização, iremos discutir alguns conceitos basilares da Química, assim como suas principais regras para notações.

Atualmente, o órgão internacional responsável pelo estabelecimento da linguagem comum da Química é a "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC), União Internacional da Química Pura e Aplicada[10]. Este órgão científico internacional não governamental é reconhecido como a autoridade internacional na nomenclatura química, terminologia, métodos padronizados para medidas, massas atômicas e vários outros dados experimentais.

[10] Para mais informações, acessar o site do órgão: <http://www.iupac.org/>.

1.2.5.1 Símbolos dos elementos químicos

Cada elemento químico é representado por um símbolo que consiste na primeira letra maiúscula do nome original do elemento. Em alguns casos, além da primeira letra maiúscula, se utiliza outra letra minúscula do nome original a fim de permitir a diferenciação entre elementos com letras iniciais iguais. Veja os exemplos apresentados no Quadro 1. De acordo com o período e o local em que o elemento foi descoberto, a língua vernácula pode variar, geralmente os nomes estão em latim ou grego. Vale ressaltar que, atualmente, o nome do elemento pode variar de acordo com a língua do país, porém seu símbolo é fixo internacionalmente.

Quadro 1. Nomes e símbolos de alguns elementos químicos, de acordo com a IUPAC

Nome em português	**Nome na língua vernácula**	**Símbolo internacional**
Hidrogênio	Hydrogenós	H
Sódio	Natrium	Na
Fósforo	Phosphorus	P
Enxofre	Sulfur	S
Carbono	Carbonium	C
Cálcio	Calx	Ca
Cério	Ceres	Ce
Cobalto	Cobaltum	Co
Cobre	Cuprum	Cu
Césio	Caesius	Cs
Prata	Argentum	Ag
Ouro	Aurum	Au

Fonte: Elaborado pelo autor.

Não há necessidade de preocupação em termos de memorização dos símbolos dos elementos químicos, qualquer dúvida pode ser retirada consultando-se a Tabela Periódica dos elementos, o importante é saber que o **símbolo** representa o conjunto de átomos característicos[11] de um determinado **elemento químico**.

1.2.5.2 Fórmula das substâncias

A partir das discussões apresentadas nas seções anteriores, agora temos condições de definir alguns conceitos fundamentais na Química.

Substância simples *é um tipo de substância química formada por átomos de um mesmo tipo de elemento*.

[11] A característica que define um elemento químico é seu número atômico, que será discutido em outro capítulo.

Substância composta *é um tipo de substância química formada por átomos de mais de um elemento químico*.

Para representar os tipos de elementos que compõem determinada substância e a proporção entre os mesmos, adota-se a regra da escrita do símbolo do elemento químico seguido de um índice numérico escrito de modo subscrito à direita do símbolo, também chamado de **atomicidade**. Veja vários exemplos no Quadro 2.

Quadro 2. Fórmulas de algumas substâncias químicas

Nome da Substância	**Classificação**	**Fórmula**
Hidrogênio	Substância simples	H_2
Oxigênio		O_2
Ozônio		O_3
Enxofre rômbico		S_8
Ferro		Fe_n ou Fe
Água	Substância composta	H_2O
Monóxido de carbono		CO
Dióxido de carbono		CO_2
Sacarose		$C_{12}H_{22}O_{11}$
Sulfato de sódio		Al_2SO_4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Molécula é a expressão utilizada para se referir a uma entidade discreta eletricamente neutra formada pela união[12] de átomos do mesmo elemento ou de elementos diferentes.

Os símbolos e fórmulas químicas têm uma notação particular com significado historicamente desenvolvido, que deve ser muito mais do que simplesmente decorado, compreendido. Às vezes, "simples" descuidos podem gerar notações com significados completamente diferentes. Por exemplo, uma estudante queria representar o elemento químico Cobalto e escreveu a seguinte fórmula: **CO**. Repare que o símbolo do cobalto é **Co** (com a letra "o" em minúsculo). Ao escrever a letra "O" maiúscula, a estudante, mesmo sem querer, escreveu a fórmula da molécula do monóxido de carbono, que é uma substância composta por dois átomos de elementos distintos: o carbono (**C**) e o oxigênio (**O**). Portanto, deve-se prestar bastante atenção na notação química para evitar equívocos dessa natureza.

Outra confusão comum ocorre na distinção entre *atomicidade* e *coeficiente*. A **atomicidade** se refere à proporção entre os elementos que compõem uma substância e é sempre escrita como um índice numérico subscrito à direita do símbolo do elemento químico. Já o **coeficiente** é um número escrito na frente do símbolo de um

[12] No caso de moléculas, os átomos são unidos através de ligações covalentes. No próximo capítulo serão estudados os tipos de ligação química, bem como a diferença entre molécula, compostos iônicos e substâncias metálicas.

elemento ou na frente da fórmula de uma substância. Veja os exemplos apresentados no Quadro 3.

Quadro 3. Diferentes notações químicas e seus significados

Notação Química	**Significado**
1 H (ou simplesmente H)	um átomo do elemento hidrogênio
2 H	dois átomos do elemento hidrogênio
3 O	três átomos do elemento oxigênio
1 H_2 (ou simplesmente H_2)	uma molécula da substância simples hidrogênio constituída de dois átomos de hidrogênio ligados entre si
2 H_2	duas moléculas da substância simples hidrogênio
O_3	uma molécula da substância simples ozônio constituída de três átomos de oxigênio ligados entre si
1 H_2O (ou simplesmente H_2O)	uma molécula da substância composta água constituída pela união de dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio
2 H_2O	duas moléculas da substância composta água

Fonte: Elaborado pelo autor.

Preste atenção que escrever **2 H** e **H_2** apresenta uma grande diferença de significado químico. No primeiro caso, a notação se refere a dois átomos quaisquer do elemento hidrogênio. Todavia, o segundo caso representa dois átomos do elemento hidrogênio unidos formando uma molécula da substância simples hidrogênio.

Na **Figura 5** apresentamos um mapa conceitual[13] com as principais relações entre os conceitos discutidos nessa seção a fim de possibilitar uma visão geral e integradora do tema.

[13] Para mais informações sobre o conceito e as características de um mapa conceitual, ver Moreira (1998).

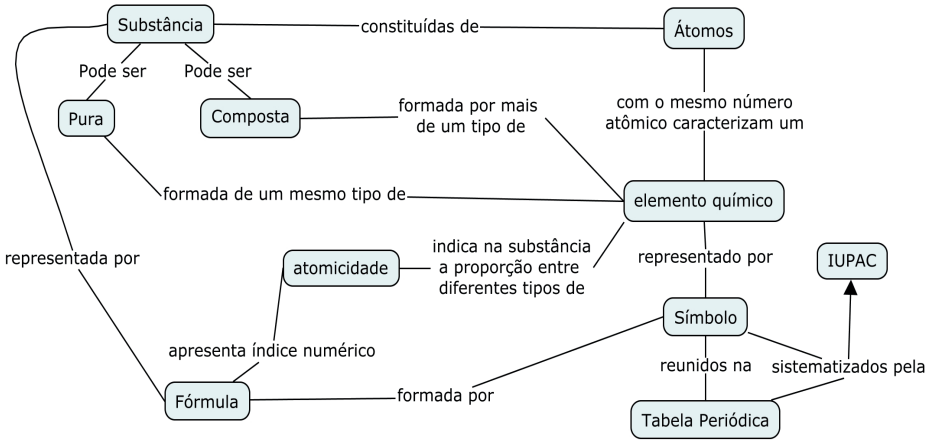


Figura 5. Mapa conceitual com os conceitos discutidos na seção
Fonte: Elaborado pelo autor.

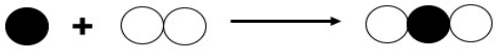
1.2.5.3 Equações de reações químicas

Discutimos anteriormente que as reações químicas são aquelas transformações em que há alteração na composição da matéria, ou seja, a modificação das substâncias iniciais e a formação de novas espécies químicas.

Para representar uma reação química, utiliza-se uma representação simbólica padronizada: a **equação química**. Em uma reação química, as substâncias iniciais que reagem são denominadas **reagentes** e as substâncias que resultam da reação são denominadas **produtos**. Assim, toda equação química apresenta dois termos separados por uma seta, sendo os **reagentes** no lado esquerdo para representar as substâncias antes de a reação ocorrer, e os **produtos** no lado direito para representar as novas substâncias formadas.

Reagentes → Produtos

Vamos utilizar novamente o exemplo da reação de produção do dióxido de carbono para verificarmos como fica a notação de sua equação química correspondente.

Reação	**carbono grafita + oxigênio → dióxido de carbono**
Relação de massas	3 g + 8 g → 11 g
Representação atômico-molecular	
Equação química	$C + O_2 \rightarrow CO_2$

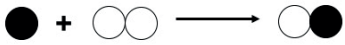
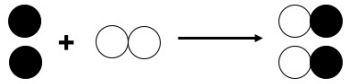
Como já dissemos, o aspecto representacional do conhecimento químico está diretamente associado ao aspecto teórico e ao aspecto fenomenológico, por isso é importante que uma equação seja compreendida em termos de seus significados e não simplesmente decorada mecanicamente.

Assim, para o exemplo da reação de produção do dióxido de carbono, podemos ler a equação química da seguinte maneira: a substância simples carbono grafita reage com a substância simples oxigênio produzindo o composto dióxido de carbono ou, simplificadamente, carbono, que reage com o oxigênio produzindo dióxido de carbono.

Percebemos que o sinal de mais (+) nos reagentes representa que as duas substâncias foram colocadas juntas para reagir. Isso não significa que ocorreu a soma mecânica das duas substâncias no sentido estritamente de adição, mas sim uma interação que resultou em uma reação química. A seta (→) significa que houve uma transformação que conduziu à formação da nova substância apresentada nos produtos, portanto, não significa que os dois termos sejam iguais, e não se pode trocar a seta por um sinal de igual (=).

Para representar as reações químicas por equações, estamos, intrinsecamente, adotando os vários conceitos da teoria atômico-molecular clássica discutida nas seções precedentes. Por isso, em todas as equações químicas, o número de átomos e de elementos presentes nas substâncias antes da reação (reagentes) deve ser **numericamente igual** aos das substâncias depois da reação (produtos). Lembre-se que, em uma reação química, não é possível destruir e nem criar átomos, apenas rearranjá-los. Em outras palavras, toda equação química deve estar **balanceada**.

Vejamos mais uma vez o exemplo da reação de produção do monóxido de carbono para verificarmos como fica a representação de sua equação química correspondente.

Reação	**carbono grafita + oxigênio → monóxido de carbono**
Relação de massas	3 g + 4 g → 7 g
Representação atômico-molecular incorreta	
Equação química incorreta	$C + O_2 \rightarrow CO$
Tentativa incorreta de balanceamento	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
Representação atômico-molecular correta	
Balanceamento correto	$2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO$

A primeira representação atômico-molecular está incorreta, há três átomos antes da reação e apenas dois átomos depois da reação, o que indicaria, contrariando a Lei de Conservação da Massa, a destruição de um dos átomos de oxigênio na reação. Esse mesmo problema ocorre na representação da equação química.

Desse modo, é necessário realizar o procedimento de balanceamento da equação química. Balancear uma equação química consiste no ajuste dos coeficientes das substâncias a fim de tornar o número de átomos de cada elemento nos reagentes igual ao número de átomos de cada elemento nos produtos.

Atenção: durante o balanceamento são feitos os ajustes alterando **somente os coeficientes** e não a atomicidade das fórmulas das substâncias. Alterar a atomicidade significa alterar o tipo de substância, ou seja, alterar completamente o tipo de reação que ocorreu. Por exemplo, na tentativa de balanceamento acima foi inserido o índice 2 subscrito na frente do símbolo do oxigênio do monóxido de carbono (CO), o que modifica completamente essa substância. Nesse caso, a equação indicaria a reação de produção do dióxido de carbono (CO_2). Veja no Quadro 4 algumas propriedades do monóxido de carbono e do dióxido de carbono.

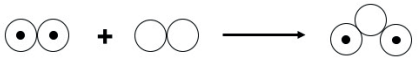
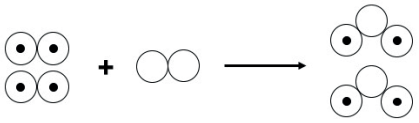
Quadro 4. Algumas propriedades dos gases monóxido de carbono e dióxido de carbono

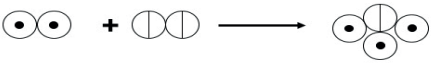
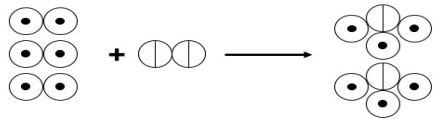
Propriedade	**CO**	**CO_2**
Massa molar	28 g/mol	44 g/mol
Temperatura de fusão[1]	–205,07 °C	-56,57 °C
Temperatura de ebulição	–191,55 °C	-56,55 °C
Densidade	1,25 $kg{\cdot}m^{-3}$ (0 °C)	1,98 $kg{\cdot}m^{-3}$ (0 °C)

Fonte: Wikipedia.

A terceira equação está balanceada corretamente, uma vez que os coeficientes tornam a proporção de 2:1:2, indicando que dois átomos de carbono[14] reagem com uma molécula de oxigênio, gerando duas moléculas de monóxido de carbono. Como pode ser visto na segunda representação atômico-molecular, há quatro átomos antes da reação e quatro átomos após a reação, sendo dois átomos de carbono e dois átomos de oxigênio, o que satisfaz a Lei de Conservação da Matéria.

Abaixo seguem mais dois exemplos de balanceamento de equações químicas.

Reação	**hidrogênio + oxigênio → água**
Relação de massa	1 g + 8 g → 9 g
Relação volumétrica	2 volumes + 1 volume → 2 volumes
Representação atômico-molecular incorreta	
Equação química desbalanceada	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$
Representação atômico-molecular correta	
Equação Química Balanceada	$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$
Como se lê	Duas moléculas de hidrogênio reagem com uma molécula de oxigênio produzindo duas moléculas de água

Reação	**Nitrogênio + hidrogênio → amônia**
Relação de massa	14 g + 1 g → 15 g
Relação volumétrica	1 volume + 3 volumes → 2 volumes
Representação atômico-molecular incorreta	
Equação química desbalanceada	$N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$
Representação atômico-molecular correta	
Equação Química Balanceada	$N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$
Como se lê	Uma molécula de nitrogênio reage com três moléculas de hidrogênio produzindo duas moléculas de amônia

[14] Por questões estritamente didáticas, não estão sendo considerados os estados de agregação das substâncias participantes da reação. Para ser preciso, o carbono grafita não se encontra isolado na forma de apenas um átomo, mas como um retículo covalente com vários átomos de carbono.

(**UNESP** – 2015) Alguns historiadores da Ciência atribuem ao filósofo pré-socrático Empédocles a Teoria dos Quatro Elementos. Segundo essa teoria, a composição de toda matéria se derivaria de quatro elementos básicos: fogo, ar, água e terra. Hoje, essa definição de elemento não é mais aceita quimicamente, sendo considerado elemento o conjunto de átomos que possuem o mesmo número atômico. Portanto, definir a água como elemento está quimicamente incorreto, porque se trata de
a) uma substância composta com três elementos.
b) uma mistura de três elementos.
c) uma mistura de dois elementos.
d) uma substância composta com dois elementos.
e) uma substância simples com dois elementos.

Resposta:
Alt. d. A água é uma substância composta por dois átomos do elemento hidrogênio e um átomo do elemento oxigênio.

1.2.6 Substâncias e Misturas

Na seção anterior, pudemos discutir alguns conceitos fundamentais baseados em algumas teorias e modelos acerca da constituição matéria. Definimos elemento, substância simples e substância composta e sua representação química por meio de símbolos e fórmulas. Nessa seção, faremos novamente o movimento de transição entre os aspectos do conhecimento químico, buscando estabelecer suas relações.

Para iniciarmos nossas discussões sobre substâncias e misturas, vamos analisar a questão que segue:

(PUCCamp - 2010) As proposições abaixo foram formuladas por um estudante, após o estudo de substâncias puras e misturas.
I. O leito puro não pode ser representado por fórmula molecular porque é uma mistura de várias substâncias.
II. Como se trata de substância pura, o álcool anidro apresenta ponto de ebulição e densidade característicos.
III. A água mineral é substância pura de composição definida.
IV. O ar empoeirado é mistura heterogênea sólido + gás.
V. Por ser substância pura, o café coado não pode ser submetido a processos de fracionamento de misturas.
Quantas proposições estão corretas?
a) 1
b) 2
c) 3
d) 4
e) 5

Para conseguirmos resolver essa questão, precisaremos compreender justamente as relações entre as propriedades das substâncias e as teorias de sua constituição. Dito de outra forma, necessitaremos relacionar os aspectos fenomenológico e teórico do conhecimento químico.

Do ponto de vista teórico, pode-se definir **sistema** como uma porção limitada da matéria. Assim, uma **substância pura** é todo sistema que apresenta apenas um único tipo de substância química (simples ou composta) em toda sua extensão. Quando um sistema é constituído por duas ou mais substâncias químicas diferentes temos uma mistura de substâncias ou, simplesmente, **mistura**.

Para ilustrar e diferenciar esses conceitos, veja as representações presentes na **Figura 6**.

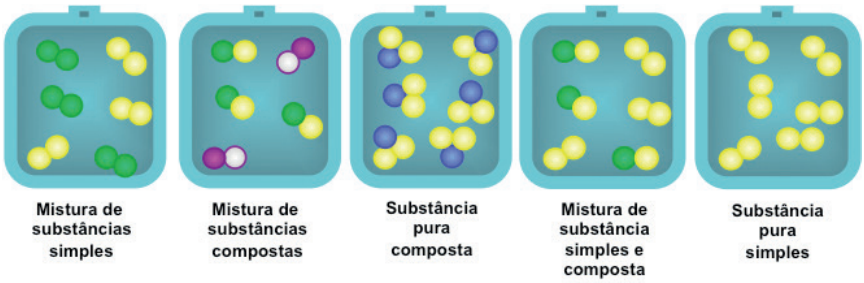


Figura 6. Representação esquemática de diferentes sistemas (cores fantasia e objetos sem proporção)
Fonte: Elaborado pelo autor.

No primeiro sistema (da esquerda para a direita) temos dois tipos de substâncias simples; o segundo sistema apresenta dois tipos distintos de substâncias compostas; e o quarto sistema é constituído de uma substância simples e uma substância composta, por isso todos são casos de misturas. Por sua vez, o terceiro sistema apresenta apenas um único tipo de substância composta, e o quinto sistema é formado apenas por um tipo de substância simples, nesses casos temos substâncias puras.

Atenção para o fato de que os conceitos de substância simples e substância composta são diferentes do conceito de substância pura. Os primeiros dependem da composição atômica da substância, enquanto o segundo se relaciona com a composição do sistema material em análise. Assim, podemos ter uma substância pura simples ou uma substância pura composta.

Essas considerações anteriores estão inseridas nos aspectos teórico e representacional do conhecimento químico, precisamos agora relacionar essa teoria sobre a classificação dos sistemas com o aspecto fenomenológico.

Do ponto de vista macroscópico, uma substância é identificada por um conjunto de propriedades particulares, isto é, duas substâncias distintas apresentam propriedades diferentes. Esse fato empírico é fundamental para sabermos se uma substância é pura ou não. Assim, se um determinado material apresenta todas as suas **propriedades definidas e determinadas**[15], nas mesmas condições de pressão e/ou

[15] Para ser mais preciso, experimentalmente isso significa que as observações de um conjunto de propriedades indicaram variações pouco significativas, considerando os erros experimentais.

temperatura, fica evidente que se trata de uma **substância pura**, logo será constituído de um único tipo de substância. Por outro lado, um determinado material que **não apresenta propriedades definidas e bem determinadas**, nas mesmas condições de pressão e/ou temperatura, indica que se tem uma **mistura**, ou seja, o material é constituído por uma mistura de substâncias.

Algumas propriedades são comuns a todos os materiais, por isso não são utilizadas para identificação de substâncias como, por exemplo, massa e volume. Essas propriedades são denominadas **propriedades gerais da matéria**. Contudo, existem algumas propriedades que não são comuns a todos os materiais. As **propriedades específicas dos materiais** são aquelas que permitem diferenciar e caracterizar as substâncias.

Dentre o conjunto de propriedades específicas dos materiais, as comumente utilizadas para diferenciar uma substância pura de uma mistura são as propriedades físicas: densidade, solubilidade, temperatura de fusão e temperatura de ebulição.

1.2.6.1 Densidade

A densidade é uma propriedade específica dos materiais, por isso é constante, a determinada temperatura, para substâncias puras. A densidade é a relação entre a massa e o volume de determinada substância e é calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$d = \frac{m}{V}$$

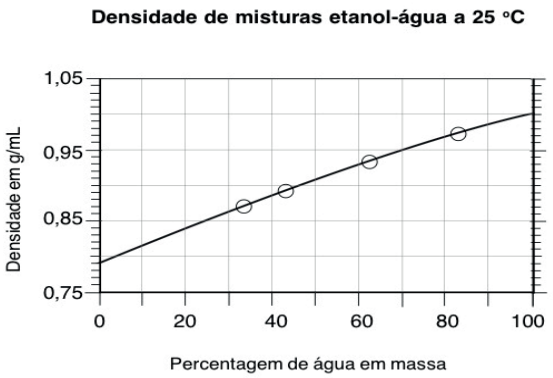
A unidade utilizada para expressar a densidade é o grama por centímetro cúbico (g/cm^3).

Assim, para determinada substância pura, a densidade será constante independente de sua massa, de seu volume ou de sua forma. Já as misturas não possuem uma densidade característica. A densidade das misturas varia de acordo com a composição da mistura e tende a assumir valores próximos ao da densidade do componente que está em maior proporção.

Argumentando

(UFMG – 2002 - Adaptado) Para determinar a densidade de um pequeno bloco de polietileno, um estudante colocou, em um pequeno béquer, 10,0 mL de etanol, em que mergulhou, em seguida, o bloco de polietileno, que afundou completamente. Com uma bureta, ele foi adicionando água, pouco a pouco, ao béquer. Quando haviam sido adicionados 18,4 mL de água, o bloco de polietileno passou a flutuar.

1. Este gráfico representa as densidades de diversas misturas de etanol e água em função da percentagem de água (em massa):



Com base nesse gráfico, CITE as densidades de etanol e água puros.

Perceba que a densidade de uma mistura varia de acordo com sua composição. De acordo com o gráfico, a densidade de álcool vale 0,79 g/mL (correspondente à densidade quando a porcentagem de água na mistura é de 0%). Já a densidade de água vale 1,00 g/mL, quando a porcentagem de água na mistura tende a 100%, ou seja, há apenas água pura no sistema.

2. INDIQUE se a densidade do bloco de polietileno é menor, igual ou maior que a densidade da água. JUSTIFIQUE sua resposta.

A partir das informações do enunciado, é possível afirmar que a densidade do bloco de polietileno é maior que a do etanol e que a densidade da água é superior à densidade do polietileno, pois, caso contrário, a sua adição não formaria uma mistura com densidade capaz de fazer com que o bloco de polietileno flutuasse, ficando sempre ao fundo do recipiente ao longo de todo o experimento.

3. Com base no gráfico, CITE a densidade do bloco de polietileno

A densidade do polietileno equivale à densidade limite alcançada pela solução na qual passou a flutuar. De acordo com o gráfico, a densidade limite equivale à mistura quando a porcentagem em massa de água alcançou 70%. Portanto, a densidade do bloco de polietileno é de 0,95 g/mL.

1.2.6.2 Temperatura de fusão e temperatura de ebulição

De modo geral, os materiais se apresentam em três estados de agregação (sólido, líquido e gasoso) e podem intercambiar entre esses estados a partir de diversos processos de transformação sistematizados na **Figura 7**.

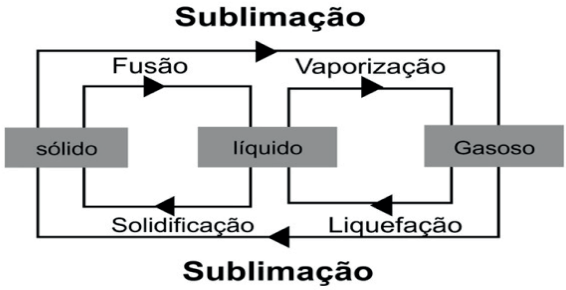


Figura 7. Esquema com as mudanças de estado físico da matéria
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ocorre que as misturas sofrem variação de temperatura quando absorvem ou liberam calor para sofrer mudanças de estado físico. Entretanto, as substâncias puras mudam de estado de agregação sem que ocorra variação de sua temperatura em determinada pressão constante. Assim, podemos definir:

A **temperatura de fusão** (ponto de fusão) corresponde à temperatura constante na qual, à determinada pressão, um sólido puro se transforma em um líquido. Essa temperatura é a mesma para o processo inverso: **temperatura de solidificação**.

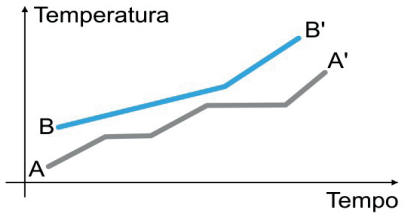
A **temperatura de ebulição** (ponto de ebulição) corresponde à temperatura constante na qual, à determinada pressão, um líquido puro se transforma em vapor. Essa temperatura é a mesma para o processo inverso: **temperatura de condensação**[16].

Graficamente, podemos diferenciar uma substância pura de uma mistura por seu comportamento durante a mudança de estado. As substâncias puras apresentam **patamares** durante a fusão e a ebulição, o que não ocorre para as misturas.

[16] A diferença entre vapor e gás se refere à temperatura crítica acima da qual não é possível mudar do estado gasoso para o líquido apenas com o aumento da pressão externa, e é necessário fazer também a diminuição da temperatura do sistema. O estado de vapor é aquele em que a temperatura está abaixo da temperatura crítica, e o estado gasoso é aquele em que a temperatura está acima da temperatura crítica. O processo de transformação de um gás em líquido é mais precisamente denominado liquefação.

ARGUMENTANDO

(PUC-SP - Adaptado) Considere o gráfico abaixo:



As curvas AA' e BB' correspondem, respectivamente, ao comportamento de:
a) uma substância pura e uma mistura.
b) uma mistura e uma substância pura.
c) uma mistura homogênea e uma mistura heterogênea.
d) duas misturas.
e) duas substâncias puras

Resposta:
A presença de dois patamares na curva AA' indica que se trata de uma substância pura, e a ausência de dois patamares na curva BB' indica que se trata de uma mistura. Assim, a alternativa "a" é a correta.

1.2.6.3 SOLUBILIDADE

Além da densidade e das temperaturas de fusão e ebulição, outra propriedade importante para identificação de uma substância é sua **solubilidade**. A solubilidade ou coeficiente de solubilidade é definido como a quantidade de determinada substância (soluto) que pode ser dissolvida em uma quantidade fixa de outro material (solvente) em determinadas condições de temperatura e pressão.

Para utilizarmos a solubilidade como uma propriedade de identificação dos materiais, é importante considerar sempre em relação a um determinado solvente à dada temperatura. Por isso, a unidade da solubilidade é dada pela massa do soluto pela massa de solvente em uma temperatura fixa[17]. Assim como a densidade, a solubilidade de uma mistura varia de acordo sua composição. Veja na **Figura 8** o gráfico com a solubilidade de várias substâncias.

[17] A mudança na pressão externa não tem influência apreciável na dissolução de solutos sólidos em líquidos, porém altera significativamente na solubilidade de solutos gasosos em líquidos, por exemplo.

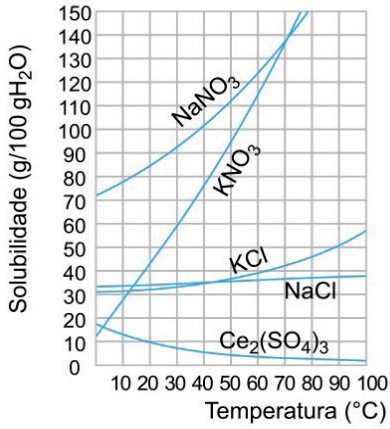


Figura 8. Gráfico da variação da solubilidade de diversas substâncias em função da temperatura.

Fonte: Domínio público.

Repare que a solubilidade em água em função da temperatura varia de modo particular para cada tipo de substância, portanto dizemos que a solubilidade é uma propriedade específica dos materiais.

1.2.7 Misturas homogêneas e heterogêneas

Discutimos, nas seções anteriores, que um material é considerado uma mistura quando apresenta mais de um tipo de substância em sua composição e, por isso, não apresenta propriedades específicas definidas. Desse modo, uma mistura é sempre constituída por dois ou mais componentes, de alguma forma, unidos. Dependendo de como ocorre essa união entre os componentes de uma mistura, podemos classificá-la como *homogênea* ou *heterogênea*.

As **misturas homogêneas** são aquelas que apresentam os componentes unidos em uma **única fase,** e as **misturas heterogêneas** são aquelas que apresentam os componentes unidos em **fases distintas**. Uma mistura homogênea pode ser chamada simplesmente de **solução**.

Logo, o conceito de fase é importantíssimo para o entendimento e a classificação das misturas. A **fase** de um sistema é definida como a extensão de material que apresenta composição uniforme e propriedades constantes. Importante destacar que nem sempre fases diferentes de um sistema podem ser identificadas a olho nu, por isso o critério científico para a discriminação de fases é o aspecto do material ao ser observado no ultramicroscópico e a possibilidade de separação de seus compo-

nentes em uma ultracentrífuga[18]. Veja no Quadro 5 as características dos tipos de misturas em relação às partículas dispersas.

Quadro 5. Características dos tipos de misturas em relação às partículas dispersas

Tipo de Mistura	**Homogênea**	**Heterogênea**	
		Coloidal	**Suspensão**
Diâmetro das partículas dispersas	< 1 nm	Entre 1 e 1.000 nm	> 1.000 nm
Visibilidade das partículas dispersas	Invisível	Visível apenas no ultramicroscópio	Visível a olho nu
Sedimentação das partículas dispersas	Não sedimentam	Sedimentam após ultracentrifugação	Sedimentam espontaneamente ou após centrifugação comum
Exemplo	Sal em água	Gelatina em água	Areia em água

Fonte: Elaborado pelo autor.

As misturas heterogêneas de tipo coloidal mais frequentemente apresentadas são maionese, cosméticos, gelatina, leite e sangue.

ARGUMENTANDO

(UFES) Observe a representação dos sistemas I, II e III e seus componentes. O número de fases em cada um é, respectivamente:

a) 3, 2 e 4. b) 3, 3 e 4. c) 2, 2 e 4. d) 3, 2 e 5. e) 3, 3 e 6.

Sistema I: mistura heterogênea com três fases (dois líquidos imiscíveis e um sólido).
Sistema II: mistura heterogênea com três fases (líquido, sólido e gás).
Sistema III: O granito é um sólido constituído por uma mistura de três sólidos em fases distintas (quartzo, feldspato e mica). Assim, temos uma mistura heterogênea com seis fases (granito, gelo sólido, solução aquosa e óleo).

Resposta:
A alternativa "e" é a correta.

[18] O ultramicroscópio ou microscópio de Zsigmondy permite que partículas coloidais, invisíveis a olho nu e no microscópio comum, sejam observadas graças à sua iluminação lateral. As ultracentrífugas permitem a separação de misturas coloidais e podem atingir até 100.000 rotações por minuto, são muito usadas na área de área de Biologia celular, Bioquímica e Nanotecnologia.

Na **Figura 8** apresentamos um mapa conceitual com as principais relações entre os conceitos discutidos nessa seção a fim de possibilitar uma visão geral e integradora sobre o tema.

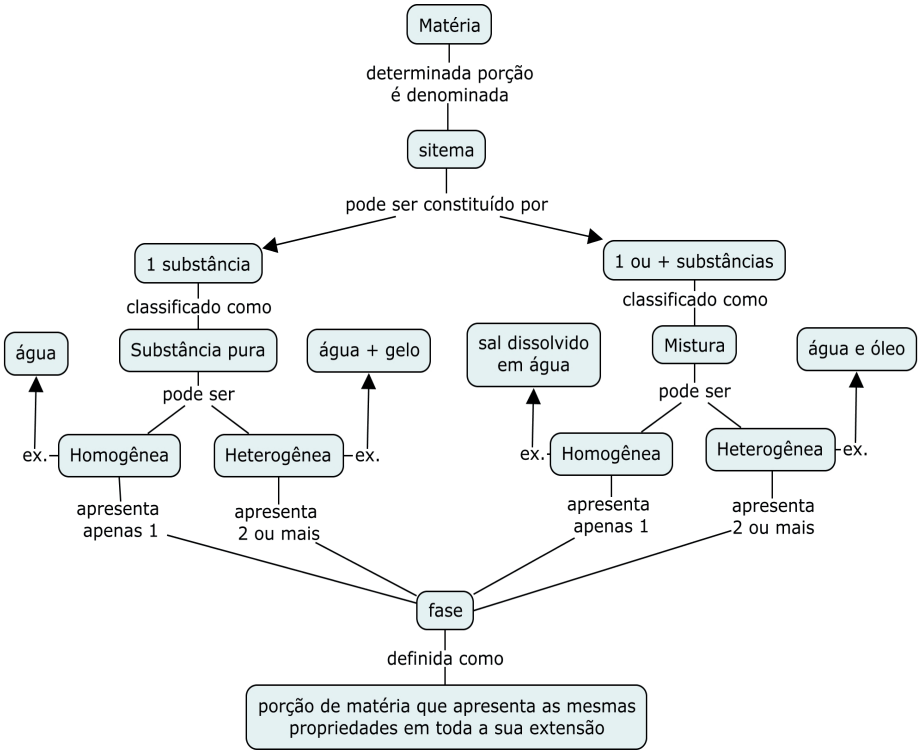


Figura 8. Mapa conceitual com as relações entre os conceitos discutidos na seção
Fonte: Elaborada pelo autor

Agora temos condições de retornar ao exercício apresentado anteriormente na seção "Problematizando" e discutir afirmações apresentadas.

Analisando as afirmações:

I. O leite puro não pode ser representado por fórmula molecular porque é uma mistura de várias substâncias.

Como discutido anteriormente, o leite, mesmo que a olho nu não seja possível distinguir, é uma mistura heterogênea que apresenta mais de uma fase. Portanto, a afirmação está incorreta.

II. Como se trata de substância pura, o álcool anidro apresenta ponto de ebulição e densidade característicos.

O álcool anidro é um tipo de álcool produzido sem a presença de água, como o álcool hidratado, assim trata-se de apenas uma substância, ou seja, uma substância pura que tem propriedades específicas constantes. Portanto, afirmação correta.

III. A água mineral é substância pura de composição definida.

A água mineral possui, além da substância composta água, várias substâncias iônicas (sais minerais) dissolvidas. Trata-se, portanto, de uma mistura homogênea e não uma substância pura.

IV. O ar empoeirado é mistura heterogênea sólido + gás.

É possível ver a olho nu as partículas de poeira sólidas no ar gasoso, por isso a afirmação é verdadeira.

V. Por ser substância pura, o café coado não pode ser submetido a processos de fracionamento de misturas.

O café coado é formado pelos compostos solúveis do café, como a cafeína, na água. Portanto, trata-se de uma mistura e não uma substância pura.

Assim a alternativa "b" é a correta.

1.2.8 Separação de misturas

Na natureza é bastante raro encontrarmos substâncias puras, as substâncias são encontradas na forma de misturas tanto homogêneas como heterogêneas. Por isso, para se conseguir a separação dessas substâncias, são empregados nos laboratórios e nas indústrias os chamados **processos de separação de misturas**.

Muito mais importante do que decorar mecanicamente o nome dos vários processos de separação é compreender o princípio de cada processo e a que tipo de mistura ele pode ser empregado. De modo geral, os processos de separação são divididos em dois grandes grupos: os *processos mecânicos* e os *processos físicos*.

Os **processos mecânicos de separação** são aqueles que não utilizam transformações físicas para a separação dos componentes de uma mistura. Esses processos são utilizados para a separação de misturas heterogêneas. No Quadro 6 apresentamos os principais processos mecânicos de separação de misturas.

Quadro 6. Processos mecânicos de separação de misturas

Misturas Heterogêneas				
Operação	**Tipo de mistura**	**Exemplo**	**Princípio**	**Utensílios**
Catação	S / S	Feijão bom/ruim	≠ tamanho	Visual
Decantação (centrifugação)	S / L L / L	areia/água óleo/água	≠ densidade	Papel de Filtro Funil de Decantação
Sifonação	S / L L / L	areia/água óleo/água	≠ densidade	Sifão
Flotação	S / S	areia/carvão/serragem	≠ densidade	solvente apropriado
Separação magnética	S / S	areia / ferro em pó	atração por imã	imã
Recristalização fracionada	S / S	açúcar / sal	≠ Solubilidade	solvente apropriado
Dissolução fracionada	S / S	areia/sal	≠ Solubilidade	solvente apropriado
Filtração simples / vácuo	S / L S / G	areia/água poeira/ar	≠ diâmetro partícula	Funil Filtro

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os **processos físicos de separação** são aqueles que utilizam transformações físicas para a separação dos componentes de uma mistura. Esses processos são indicados para separação de misturas homogêneas. No Quadro 7 apresentamos os principais processos físicos de separação de misturas.

Quadro 7. Processos físicos de separação de misturas

Misturas Homogêneas				
Operação	**Tipo de mistura**	**Exemplo**	**Princípio**	**Utensílios**
Destilação - Simples - Fracionada	 S / L L / L	 sal / água petróleo	≠ P.e	Balão de destilação
Liquefação fracionada	G / G	N_2 / O_2	≠ P. condensação	Resfriador
Fusão Fracionada	S / S	Enxofre / areia	≠ P.f	Aquecedor
Extração	S / S	Cafeína / café	≠ Solubilidade	Filtro

Fonte: Elaborado pelo autor.

Propondo

Leia a reportagem abaixo publicada no site da Revista Galileu.

Produção de lixo cresce mais do que população urbana
Estudo mostra que brasileiros geraram 6,8% mais resíduos sólidos em 2010

por Redação Galileu

O Panorama de Resíduos Sólidos de 2010, estudo realizado pela Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (Abrelpe) mostra que a geração brasileira de lixo cresceu 6, 8% em 2010 comparada aos números do ano anterior – índice seis vezes maior do que o crescimento da população das cidades no mesmo período. O País eliminou um total de 60,8 milhões de toneladas de lixo sólido em 2010.

De acordo com o Panorama, cada brasileiro produziu em média 378 quilos de resíduos em 2010, contra os 359 quilos registrados em 2009 – um crescimento de 5,3%. A boa notícia é que a coleta de lixo também cresceu 7,7 % em 2010, foram 54,1 milhões de toneladas recolhidas.

No entanto, a reciclagem não acompanhou o crescimento da produção de lixo, 57,6% dos municípios brasileiros afirmaram contar com algum tipo iniciativa. Em 2009, foram 56, 6%. Cerca de 23 milhões de toneladas de lixo ainda não têm destinação

Fonte: <http://revistagalileu.globo.com/>. Acesso em: 4 set. 2015.

Reunidos em grupos de debate, discutam as questões seguintes:

1. Baseado nas ideias derivadas da Lei de Conservação da Matéria e da Teoria Atômica de Dalton, apresentem argumentos embasados que sustentem a afirmação de que é necessário reciclar o lixo.
2. Que fatores vocês consideram estar relacionados com o aumento da produção de lixo nas grandes cidades brasileiras?
3. Pesquisem sobre quais os tipos de destinação que podem ser dados aos diferentes tipos de lixo produzidos, bem como suas características e impactos ambientais. Verifiquem como é destinado o lixo em sua cidade e discutam a adequação desse destino.

4. Pesquisem sobre quais os processos de separação de lixo que podem ou são utilizados em empresas ou cooperativas de reciclagem.
5. Em sua casa e em sua escola, o lixo reciclado é separado do lixo comum? Proponham ações para diminuir e para destinar corretamente o lixo produzido nesses espaços.
6. Elaborem uma dissertação sobre o tema.

Referências

CHASSOT, A. *A ciência é masculina? É, sim senhora*! 6. ed. São Leopoldo: Ed. Unisinos, 2013.

FERREIRA, P. F. M.; JUSTI, R. S. Modelagem e o "fazer ciência". *Química Nova na Escola*, São Paulo, n. 28, p. 32-36, maio 2008.

LOGUERCIO, R. Q.; DEL PINO, J. C. Contribuições da História e Filosofia da Ciência para a construção do conhecimento científico em contextos de formação professional da química. *Acta Scientiae*, Canoas, v. 8, n. 1, p. 67-77, jan./jun. 2006.

MOREIRA, M. A. Mapas conceituais e aprendizagem significativa. *Cadernos de Aplicação*, v. 11, n. 2, p. 143-156, 1998.

MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H.; ROMANELLI, L. I. A proposta curricular de química do Estado de Minas Gerais: fundamentos e pressupostos. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 273-283, mar./abr. 2000.

OKI, M. C. M. O Congresso de Karlsruhe e a busca de consenso sobre a realidade atômica no século XIX. *Química Nova na Escola*, São Paulo, n. 26, p. 24-28, nov. 2007.

2 COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA E MODELOS ATÔMICOS

Problematizando

Conforme discutimos no capítulo anterior, no desenvolvimento da atividade investigativa, "a caixa preta", em função de muitos fenômenos investigados pela Ciência não poderem ser observados diretamente, os cientistas recorrem à formulação de modelos teóricos para explicar as observações e os dados experimentais obtidos. Vale lembrar que os modelos são formulações provisionais e que podem sofrer revisões em função do acesso a novos dados empíricos que coloquem "em xeque" sua validade. Essa afirmação será particularmente importante, neste capítulo, em que discutiremos mais alguns modelos teóricos acerca da estrutura da matéria.

Para iniciarmos nossas discussões, vamos realizar mais uma atividade investigativa:

Atividade investigativa: a natureza elétrica da matéria
Professor: Separe um conjunto com folha de papel, régua de plástico, papel-toalha, canudinho de refrigerante, linha, pente e bastão de vidro. Monte quantos conjuntos achar necessário para a realização da atividade em grupo ou (de acordo com seu planejamento e tempo disponível) realize a demonstração para a sala.
Dinâmica:
Parte 1. Recorte a folha de papel em pequenos pedaços e aproxime a régua de plástico, sem tocá-los diretamente. Observe e anote os resultados. Depois, atrite a régua de plástico com o papel-toalha ou no couro cabeludo e aproxime-a dos pedaços de papel, sem tocá-los diretamente. Observe e anote os resultados.
Parte 2. Amarre o canudinho de refrigerante com a linha e prenda-o em um suporte ou fique segurando, de modo que o mesmo fique livre para girar. Atrite o bastão de vidro com o papel-toalha ou no couro cabeludo e aproxime-o do canudinho. Observe e anote os resultados. Repita o procedimento anterior, utilizando o pente, ao invés do bastão de vidro. Observe e anote os resultados.
Debate: Discuta o que esses fenômenos indicam sobre a constituição da matéria e a relação entre os fenômenos de atração e repulsão observados com o conceito de carga elétrica, bem como qual o papel do atrito. Levante hipóteses sobre as explicações para os diferentes resultados observados.
Debata em grupos, depois discuta e resuma as principais opiniões apresentadas em sua sala de aula.

Compreendendo e discursando

Os resultados observados na atividade investigativa realizada evidenciam a natureza elétrica da matéria e colocam o modelo atômico-molecular de Dalton e Avogadro em questão. Ora, de acordo com esse modelo, a matéria seria constituída de átomos esféricos, maciços e indivisíveis, os quais formam diferentes moléculas que dão origem a substâncias simples e compostas. Entretanto, esse modelo não apresenta nenhuma explicação para a questão do comportamento elétrico da matéria ou para a existência de cargas opostas.

Dessa forma, embora o modelo atômico-molecular estudado no capítulo anterior tivesse um grande poder explicativo em relação aos dados experimentais das Leis

Ponderais e Volumétricas, o mesmo não conseguia explicar vários fenômenos acerca da eletricidade e da emissão de luz pela matéria, em certas condições. Esse fato fez com que vários outros modelos tenham sido historicamente formulados, a partir de diferentes conjuntos de dados empíricos e formulações teóricas sobre a estrutura da matéria. Muito mais importante do que decorar nomes e datas, você deve se preocupar em entender e discutir com seu professor ou sua professora as características dos diferentes modelos atômicos e os fatores que levaram a sua formulação e posterior alteração.

2.1 O modelo atômico de Thomson

Ao longo do século XIX, foram realizadas várias investigações que forneceram diversos conhecimentos sobre o fenômeno da eletricidade e do magnetismo e ampliaram as evidências empíricas sobre a natureza elétrica da matéria.

O físico e químico inglês Sir William Crookes (1832-1919) foi pioneiro no desenvolvimento e aperfeiçoamento de tubos de vácuo, que culminou na criação dos chamados tubos ou ampolas de Crookes. A ampola de Crookes consiste em um tubo de vidro de vários formatos, parcialmente evacuado com dois eletrodos de metais, nas extremidades (**Figura 1**). Quando determinado gás à pressão muito reduzida (cerca de 0,01 atm) é submetido a descargas elétricas de alta voltagem (cerca de 10.000 V), raios luminosos saindo do polo negativo (cátodo) são projetados em direção ao polo positivo (ânodo).

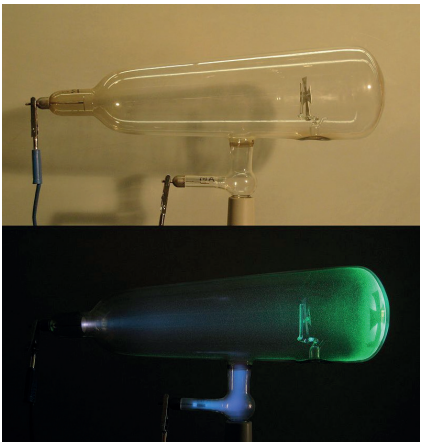


Figura 1. Imagem de um tubo de Crookes iluminado e desligado (acima) e no escuro e ligado (abaixo). À baixa pressão e alta voltagem, há a projeção de raios luminosos do polo negativo para o polo positivo, como mostrado pela sombra da cruz de Malta na parede do tubo fluorescente
Fonte: Domínio Público.

As ampolas de Crookes foram utilizadas por vários cientistas contemporâneos, dentre os quais se destacam Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914), Julius Plücker (1801-1868), Eugen Goldstein (1850-1930), Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894) e Philipp Eduard Anton von Lenard (1862-1947). Essas várias investigações permitiram a caracterização de algumas propriedades dos raios catódicos, tais como: *deslocavam-se em linha reta* e *possuíam carga negativa*.

Entretanto, a natureza dos raios catódicos não era consenso entre os cientistas. Uma corrente acreditava se tratar de fenômenos de natureza ondulatória e outra corrente afirmava se tratar de corpúsculos negativamente carregados. O debate continuou até que, em 1897, o físico inglês Sir Joseph John Thomson (1856-1940) realizou uma série de experimentos com raios catódicos, os quais possibilitaram comprovar a natureza corpuscular dos raios catódicos. Thomson aperfeiçoou a ampola de Crookes, de modo a produzir feixes de raios catódicos bastante estreitos e permitir calcular com precisão o desvio que sofriam, na presença de campos elétrico e magnético. Ele mediu tanto a velocidade das partículas carregadas negativamente como a relação entre sua carga e massa.

$$\frac{e}{m} = 1{,}7588 \times 10^{11}\ \text{C.kg}^{-1}$$

Além disso, Thomsom também verificou que essas partículas eram integrantes de toda espécie de matéria, pois o resultado experimental era semelhante para qualquer gás utilizado e qualquer composição dos eletrodos. Logo, as evidências mostravam que essas minúsculas partículas de carga negativa eram um componente universal de toda a matéria. Essas partículas negativas foram posteriormente denominadas **elétrons**. Esse fato empírico apontava para uma limitação importante do modelo atômico de Dalton, uma vez que, se a matéria tem natureza elétrica, o átomo, sendo constituinte de matéria, deveria ter natureza elétrica também, o que não era previsto pelo modelo atômico proposto.

Em 1903, resgatando o modelo de Lord Kelvin (1824-1907), Thomson propôs um modelo para o átomo, no qual os elétrons estariam incrustados em uma esfera de carga positiva uniformemente distribuída pelo átomo, de modo que a carga elétrica total seria nula. Esse modelo foi analogamente comparado com uma famosa sobremesa inglesa de Natal chamada "plum-pudding" ou pudim de passas. Veja, na **Figura 2**, a ilustração de um pudim de passas inglês e a representação do modelo atômico de Thomson.

Figura 2. Imagem de um plum-pudding (esquerda) e representação do modelo de Thomson (direita, fora de escala e cores-fantasia)
Fonte: Domínio Público.

2.2 O modelo atômico de Rutherford

No ano de 1895, o jovem físico neozelandês Ernest Rutherford (1871-1937) foi premiado com uma "bolsa de estudos de investigação" fornecida pelo Reino Unido para jovens cientistas considerados excepcionais promessas. Nesse mesmo ano, Rutherford foi estudar no famoso Laboratório Cavendish da Universidade de Cambridge, sob supervisão de Thomson.

Em seu trabalho com fenômenos radioativos, Rutherford desenvolveu o conceito de meia-vida radioativa, além de diferenciar e nomear as radiações alfa (α) e beta (β). Em 1908, Rutherford foi laureado com o Prêmio Nobel por suas investigações sobre a desintegração dos elementos e a química das substâncias radioativas.

A partir de 1909, já tendo-se transferido para a Universidade de Manchester, Rutherford passou a orientar os trabalhos dos jovens pesquisadores Hans Geiger (1882-1945) e Ernest Marsden (1889-1970). Eles realizaram experimentos de bombardeamento de partículas alfa em lâminas extremamente finas de metal, geralmente ouro. A observação da trajetória das partículas alfa, após interagir com a lâmina era feita por meio da cintilação produzida em anteparo fluorescente (**Figura 3**).

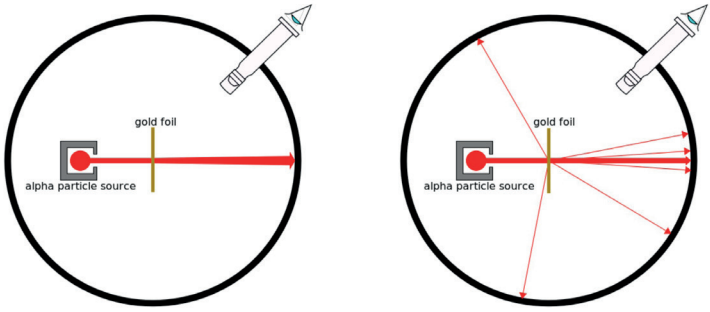


Figura 3. Esquema da previsão de resultados experimentais de acordo com o modelo atômico de Thomson (esquerda) e esquema com os resultados obtidos no experimento de Geiger-Marsden (direita) (representações fora de escala e cores-fantasia)
Fonte: Wikipedia.

Os principais resultados obtidos pelos experimentos de Geiger-Marsden foram:

1. A maior parte das partículas alfa atravessava a lâmina de ouro sem sofrer desvio apreciável;
2. Poucas partículas alfa sofriam um grande desvio de trajetória;
3. Um número muito pequeno de partículas alfa era rebatido na direção contrária ao choque com a lâmina.

Esses resultados eram inesperados, uma vez que, de acordo com o modelo de Thomson, as partículas alfa com velocidade muito alta deveriam atravessar a lâmina sem sofrer desvios ou sofrer pequenos desvios em sua trajetória. Esses fatos sinalizavam para a presença de uma região pequena, mas com uma densidade muito grande e com carga positiva nos átomos. Revelavam ainda que a maior parte do átomo seria constituída de espaço vazio, conforme ilustrado na **Figura 4**.

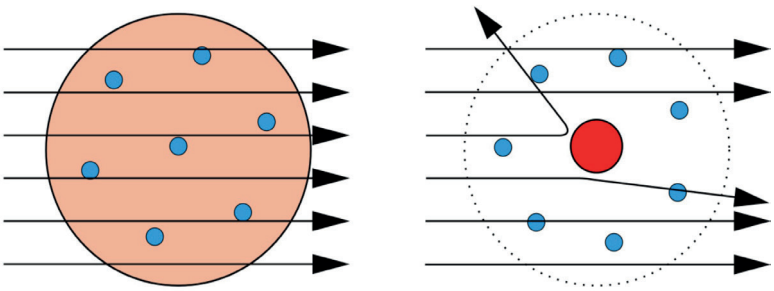


Figura 4. Esquema com a Previsão dos resultados experimentais a partir do modelo de Thomson (esquerda) e esquema o modelo de Rutherford que poderia explicar os resultados experimentais observados (direita) (cores-fantasia e ilustrações fora de escala)
Fonte: Wikipedia.

Com base nos resultados obtidos pelos experimentos de Geiger-Marsden, Rutherford elaborou um modelo teórico no qual o átomo seria constituído de duas regiões: **núcleo** e **eletrosfera**. O núcleo seria uma região central com grande densidade e com carga positiva. A eletrosfera seria a região ao redor do núcleo, onde os elétrons estariam orbitando o núcleo a alta velocidade. De acordo com os dados experimentais, o volume do núcleo atômico é da ordem de 10.000 vezes menor do que o volume total do átomo e praticamente toda a massa do átomo está situada no núcleo. Esse modelo seria análogo ao modelo planetário em que o núcleo seria o Sol e os elétrons seriam como os planetas orbitando a seu redor.

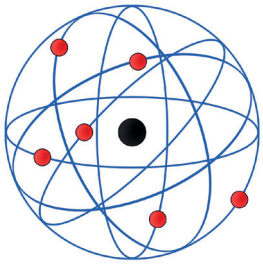


Figura 5. Representação do modelo atômico de Rutherford. Vale chamar a atenção para algumas limitações da analogia do modelo planetário em relação ao modelo atômico de Rutherford. O modelo planetário é gravitacional e o modelo atômico é elétrico, portanto, são regidos por leis da Física distintas; além disso, as partículas subatômicas a altas velocidades sofrem efeitos relativísticos que não são adequadamente descritos pelas leis da Física Clássica
Fonte: Wikipedia.

Baseado nos experimentos com ampolas de Crookes do físico alemão Eugen Goldstein (1850-1930) sobre os raios anódicos, também chamados de raios positivos, Rutherford propôs o nome de **próton** (do grego *prôtos*, que significa primeiro) para essas partículas positivas com massa cerca de 1836 vezes maior do que a dos elétrons.

Rutherford também desconfiava da existência de uma outra partícula presente no núcleo, juntamente com os prótons, pois o resultado da soma dos prótons era, em grande parte das vezes, muito menor do que a massa total do átomo.

Somente em 1932, o físico inglês Sir James Chadwick (1891-1974), integrante da equipe de pesquisas de Rutherford, realizou um experimento no qual foi comprovada a existência de outra partícula subatômica com massa semelhante à do próton, mas sem carga elétrica: o **nêutron**.

Nêutron e próton são duas partículas presentes no núcleo atômico e responsáveis por sua alta densidade; além disso, os nêutrons, por não terem carga elétrica, são fundamentais para a estabilidade nuclear.

Interessante destacar ainda que a proposição dos nêutrons explicava outro problema que intrigava os cientistas da época: a **isotopia**, fenômeno em que alguns átomos evidenciavam propriedades químicas muito semelhantes, mesmo tendo massas atômicas distintas. De acordo com a teoria atômica de Dalton, átomos de mesmo elemento teriam a mesma massa[19], porém, os isótopos, apesar de terem massas distintas, apresentavam o mesmo comportamento químico. A evidência da existência dos nêutrons no núcleo atômico explicava a diferença de massa entre os isótopos e também sua semelhança de comportamento químico, visto que a caracterização de um

[19] Na realidade, Dalton utilizava o conceito de peso atômico, que já foi explicado no capítulo anterior.

determinado elemento seria sua quantidade de prótons e não sua massa total. Como será estudado mais à frente, esses conceitos foram fundamentais para a organização da Tabela Periódica Moderna.

Assim, a comunidade científica internacional passou a adotar uma nova definição para **elemento químico**, segundo a qual *elemento químico é o conjunto de átomos que apresentam o mesmo número de prótons*. Outro conceito importante foi o de que átomos **isótopos** possuem o mesmo número de prótons, mas diferentes números de massa, ou seja, dois átomos do mesmo elemento têm o mesmo número de partículas positivas no núcleo, mas podem ter diferentes número de nêutrons.

A título de síntese, no **Quadro 1**, serão apresentadas as chamadas partículas fundamentais que constituem o átomo e suas principais características.

Quadro 1. Partículas fundamentais que constituem o átomo e suas principais características

Partículas Fundamentais						
nome	região do átomo	símbolo	carga		massa	
			relativa	coloumb	relativa	grama
elétron	camadas	e^-	-1	$(-1{,}6.10^{-19})$	1/1840	$9{,}1.10^{-28}$
próton	núcleo	p^+	1	$1{,}6.10^{-19}$	1	$1{,}7.10^{-24}$
nêutron	núcleo	n	0	0	1	$1{,}7.10^{-24}$

Fonte: Elaborado pelos autores.

Argumentando

(UFMG - 1998) Observações experimentais podem contribuir para a formulação ou adoção de um modelo teórico, se este as prevê ou as explica. Por outro lado, observações experimentais imprevistas ou inexplicáveis por um modelo teórico podem contribuir para sua rejeição. Em todas as alternativas, a associação observação – modelo atômico está correta, exceto em:

	Observação experimental	Implicação em termos de modelo atômico
a)	Conservação da massa em reações químicas.	Adoção do modelo de Dalton.
b)	Proporções entre massas de reagentes e produtos.	Adoção do modelo de Dalton.
c)	Espectros atômicos descontínuos.	Adoção do modelo de Rutherford.
d)	Trajetórias de partículas alfa que colidem com uma lâmina metálica.	Adoção do modelo de Rutherford.
e)	Emissão de elétrons em tubos de raios catódicos.	Rejeição do modelo de Dalton.

Essa questão explora justamente o caráter transitório dos modelos teóricos, mas também sua necessária relação com o aspecto fenomenológico do conhecimento químico. O modelo de Dalton foi formulado exatamente na tentativa de explicar os resultados experimentais das Leis Ponderais. Por sua vez, o modelo de Thomson procurou introduzir partículas com cargas para explicar a natureza elétrica da matéria e a evidência da existência do elétron. Por fim, o modelo de Rutherford explicava os resultados inesperados para o espalhamento das partículas alfa, ao colidirem com uma lâmina de ouro. Portanto, a alternativa "c" é a incorreta. Os dados experimentais de espectros atômicos descontínuos foram um dos fatores que levaram à rejeição do modelo de Rutherford, que será estudada na próxima seção.

2.3 O átomo de hidrogênio segundo o modelo de Bohr

O modelo de Rutherford representou um grande avanço no entendimento da estrutura atômica com a inserção da concepção de espaço vazio e de regiões em um átomo. De acordo com o modelo de Rutherford, o elétron no átomo de hidrogênio poderia ter qualquer energia, a qual seria determinada por sua distância do núcleo, consequentemente, o espectro atômico do hidrogênio seria contínuo. Porém, sabe-se experimentalmente que o espectro do hidrogênio e de todos os outros elementos são descontínuos, conforme mostra a **Figura 6**.

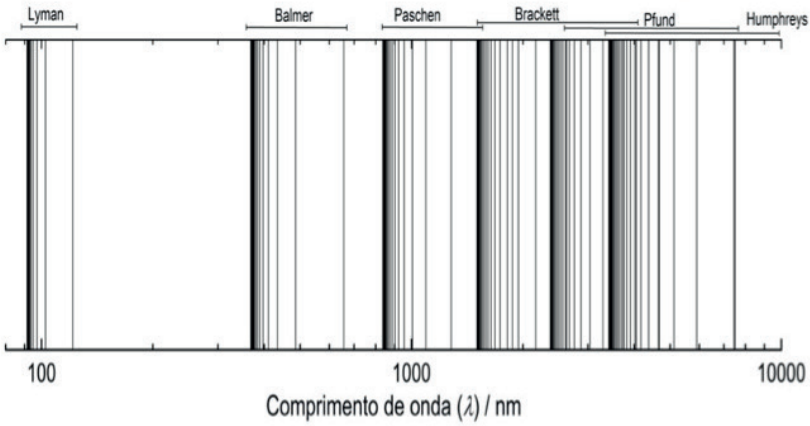


Figura 6. Espectro de raias do átomo de hidrogênio de 100 a 10000 nm, utilizando escala logarítmica no eixo dos comprimentos de onda. Acima do espectro, aparecem as regiões onde se distribuem as linhas das séries de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund e Humphreys
Fonte: Elaborada pelos autores.

Outro problema associado ao modelo atômico de Rutherford se referia à questão da liberação de energia por cargas elétricas negativas girando em órbita. Segundo os fundamentos da Física Clássica, os elétrons iriam perder energia gradativamente e, assim, percorrer uma trajetória em espiral em direção ao núcleo, emitindo energia na forma de luz. Esse dilema ficou conhecido como "o colapso do átomo". Portanto, diante de todas essas anomalias, os cientistas da época se viram diante de um grande impasse teórico, que impedia a total aceitação do modelo atômico de Rutherford.

Em 1913, o físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885-1962), baseado no modelo atômico de Rutherford e na teoria quântica de Max Planck (1858-1947), apresentou um modelo teórico para o átomo de hidrogênio, por meio de postulados, que explicava precisamente os resultados espectrais experimentais e resolvia o impasse do colapso do átomo.

Niels Bohr (1885-1962)
Fonte: Domínio Público.

A descrição de Bohr para o modelo planetário do átomo pode ser feita com sucesso para o átomo de hidrogênio. A descrição segundo a metodologia de Bohr leva às frequências (ou comprimentos de onda) corretas para as séries de raias espectrais (Lyman, Balmer, Paschen, Pfund, Humphreys) do átomo de hidrogênio.

Utilizando conceitos de física clássica, principalmente aqueles associados à dinâmica de corpos e à conservação da energia total, é possível chegar aos níveis de energia dos estados estacionários do átomo de hidrogênio, pressupondo-se um sistema no qual uma carga positiva **+Ze** (núcleo) de massa **mN** se encontra em repouso na origem de um sistema cartesiano de coordenadas, com um elétron de carga **–e** massa **me** circundando-o em movimento circular e uniforme (MCU). Baseado nessa descrição, esse sistema atômico pode ser representado conforme a **Figura** 7.

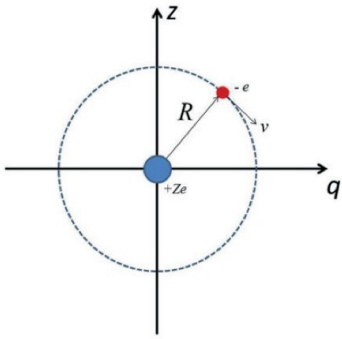


Figura 7. Representação esquemática do movimento orbital do elétron (MCU) ao redor do núcleo (carga +Ze). Na representação, a órbita apresenta raio R e o elétron se movimenta com velocidade v num sistema cartesiano [z,q]
Fonte: Elaborada pelos autores.

Segundo Bohr, a estabilidade do átomo é mantida indeterminadamente, considerando-se o átomo do sistema hidrogenoide como confinado a um sistema termodinamicamente fechado. De forma resumida, os postulados de Bohr, que tornam o sistema atômico clássico aceitável e estável, podem ser enumerados como:

i. Um elétron em um átomo (hidrogênio) permanece em um **estado estacionário de energia** por tempo indeterminado. O estado estacionário é definido por uma órbita de raio *R* e velocidade *v*, sendo que essa condição inercial não sofre alteração até que o sistema seja perturbado;

ii. órbitas de um elétron em um átomo (hidrogênio) são caracterizadas por um **momento angular constante**. Ao permanecer numa órbita, o elétron mantém seu momento angular, sendo este **um múltiplo inteiro**[20] **da constante de Planck**, isto é[21]:

[20] O número n é um inteiro positivo não nulo, que varia entre 1 e +¥.

[21] A definição aqui é para o módulo do momento angular. A definição completa para essa quantidade é o produto vetorial entre o vetor momento linear ($\vec{p}$) e o vetor posição ($\vec{R}$). Na Equação **h** é a constante de Planck. $\hbar$ refere-se à constante reduzida de Planck $\frac{h}{2\pi}$.

$$L = m_e v R = \frac{n\boldsymbol{h}}{2\pi} = n\hbar \quad (1)$$

iii. Se um elétron em um átomo (hidrogênio) receber um **quantum** ("pacote", fóton) de energia igual a $\boldsymbol{h\nu}$, este passará para um estado estacionário de maior energia. A diferença de energia entre o estado estacionário inicial e o estado estacionário final deve ser igual à energia recebida pelo sistema, ou seja, $\boldsymbol{\Delta E = E_f - E_i = h\nu}$;

iv. Após certo período de tempo, $\boldsymbol{\Delta t}$, o elétron no estado estacionário excitado **libera um quantum** (fóton) de energia de valor $\boldsymbol{h\nu}$ e retorna ao estado estacionário inicial de menor energia. A liberação de energia pode ser dar em mais de uma etapa, de modo que o elétron percorra diversos estados estacionários, com a variação de energia total sendo igual à energia $\boldsymbol{h\nu}$ inicialmente absorvida.

A Equação (1) possibilita obter expressões para **o raio das órbitas estacionárias do elétron e sua velocidade**, em um sistema hidrogenoide, ambas dependentes apenas de constantes fundamentais e do **número inteiro n**. Esse número quantiza as principais grandezas associadas com a dinâmica do átomo (hidrogênio) e pode ser chamado de **número quântico**. É intuitivo pensar que, quanto maior seu valor, maior deve ser a distância do elétron ao núcleo, de forma que maior é o raio da órbita.

O sucesso da descrição de Bohr no átomo de hidrogênio deveu-se principalmente à exatidão na descrição da posição (frequência ou comprimento de onda) das suas raias espectrais. O comprimento de onda de cada raia espectral pode ser obtido considerando-se a transição eletrônica (absorção ou emissão) entre duas órbitas estacionárias, uma inicial, caracterizada pelo número quântico n_i e uma final, caracterizada pelo número quântico n_f . Se a variação de energia do sistema atômico foi,

$$\boldsymbol{\Delta E = E_{n_f} - E_{n_i}} \quad (2)$$

e essa diferença corresponde à energia $\boldsymbol{h\upsilon}$ (absorvida ou emitida) de um fóton,

$$\boldsymbol{h\upsilon = E_{n_f} - E_{n_i}} \quad (3)$$

Na **Figura 6**, estão representadas linhas das séries espectrais de Lyman ($n_i = 1$ e $n_f \geq 2$) , Balmer ($n_i = 2$ e $n_f \geq 3$), Paschen ($n_i = 3$ e $n_f \geq 4$), Brackett ($n_i = 4$ e $n_f \geq 5$), Pfund ($n_i = 5$ e $n_f \geq 6$) e Humphreys ($n_i = 6$ e $n_f \geq 7$). Dentro de uma série, à medida que a energia da órbita n_f aumenta, é atingido um limiar de ionização.

As transições entre os níveis de energia dão origem ao espectro de raias do átomo de hidrogênio da **Figura 6**. O diagrama de níveis de energia do átomo de hidrogênio está representado na **Figura 8**. A diferença de energia entre dois níveis sucessivos no átomo de hidrogênio diminui, à medida que se consideram órbitas de maior *n*.

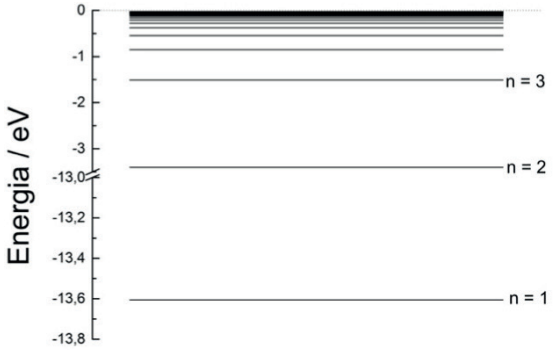


Figura 8. Diagrama de energia para as 30 primeiras órbitas do átomo de hidrogênio, segundo o modelo de Bohr
Fonte: Elaborada pelos autores.

Com base nas contribuições de Rutherford para o entendimento da estrutura atômica e dos avanços propiciados pelos postulados de Bohr, podemos discutir um novo modelo para o átomo. Esse modelo, comumente chamado de Rutherford-Bohr, tem como característica a concepção de um núcleo com carga positiva no centro do átomo e uma região ao redor desse núcleo, denominada eletrosfera, na qual os elétrons orbitam. A grande diferença em relação ao modelo anterior está justamente na introdução do conceito de **quantização da energia do elétron**. Assim, não seria permitido energeticamente aos elétrons ocuparem qualquer distância do núcleo, mas, sim, apenas determinados níveis estacionários com energia constante. A transição eletrônica ocorre se e somente se houver absorção de energia igual à diferença entre as energias de dois níveis distintos. O retorno do elétron ao estado fundamental é acompanhado de liberação de energia na forma de onda eletromagnética. Veja a representação desse modelo, na **Figura 9**.

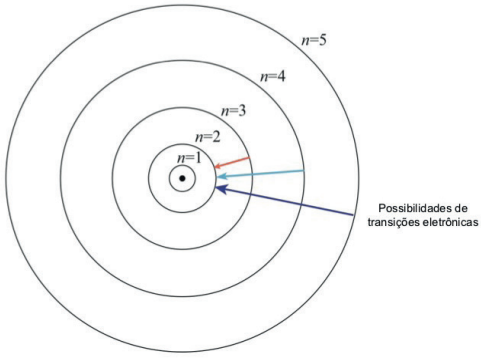


Figura 9. Representação do átomo de hidrogênio segundo o modelo de Bohr
Fonte: <http://zeus.qui.ufmg.br>. Acesso em: 1 dez. 2015.

Argumentando

(UNESP - 2015 - Adaptado) A luz branca é composta por ondas eletromagnéticas de todas as frequências do espectro visível. Porém, o espectro de radiação emitido por um elemento, quando submetido a um arco elétrico ou a altas temperaturas, é descontínuo e apresenta uma de suas linhas com maior intensidade que fornece "uma impressão digital" desse elemento. Quando essas linhas estão situadas na região da radiação visível, é possível identificar diferentes elementos químicos por meio dos chamados testes de chama. Na tabela são apresentadas as cores características emitidas por alguns elementos no teste de chama.

Elemento	Cor
Sódio	Laranja
Potássio	Violeta
Cálcio	Vermelho-tijolo
Cobre	Azul-esverddeada

Em 1913, Niels Bohr (1885-1962) propôs um modelo que fornecia uma explicação para a origem dos espectros atômicos. Nesse modelo, Bohr introduziu uma série de postulados, dentre os quais, a energia do elétron só pode assumir certos valores discretos, ocupando níveis de energia permitidos ao redor do núcleo atômico. Considerando o modelo de Bohr, os diferentes espectros atômicos podem ser explicados em função:
a) da perda de elétrons por diferentes elementos.
b) do recebimento de elétrons por diferentes elementos.
c) das diferentes transições eletrônicas que variam de elemento para elemento.
d) da promoção de diferentes elétrons para níveis mais energéticos.
e) da instabilidade nuclear de diferentes elementos.

Resposta:
De acordo com o modelo de Bohr, os espectros atômicos descontínuos são resultado do processo de transição de um elétron para um nível de maior energia e seu retorno para um nível de menor energia. Assim, a afirmação correta é a presente na alternativa "c".

2.4 Orbitais atômicos e o modelo quântico do átomo

Assim como o modelo de Rutherford, o modelo para o átomo de hidrogênio proposto por Bohr forneceu uma série de contribuições para o entendimento da composição e estrutura do átomo, conforme pudemos discutir, na seção anterior. Todavia, entre as décadas de 1910 e 1930, a comunidade científica fervilhava com novos dados experimentais sobre os fenômenos atômicos e com novas propostas teóricas acerca desses fenômenos. Vale novamente sublinhar aqui que não pretendemos fazer uma abordagem exaustiva do assunto e nem apresentar uma concepção linear e acrítica da história da ciência, por isso, iremos expor, para fins didáticos, apenas alguns marcos importantes da história do desenvolvimento do modelo quântico que

ajudarão a entendermos alguns fatores importantes para a nova concepção da estrutura atômica[22].

Apesar de introduzir o conceito de quantificação da energia do elétron, o modelo de Bohr concebia ainda o elétron como uma partícula com determinada massa e determinada carga, a qual descrevia uma trajetória circular ao redor do núcleo. Esse modelo é considerado por alguns autores como "pré-quântico", uma vez que era basicamente sustentado por conceitos da física clássica, ressaltando apenas a ideia de energia quantizada.

Em 1905, o físico teórico alemão Albert Einstein (1879-1955) publicou um artigo no qual postulava que a luz podia se comportar não apenas como ondas contínuas, mas também como feixes discretos de energia chamados de **fótons**. De acordo com a proposição, que explicava os dados experimentais do efeito fotoelétrico, a luz teria **comportamento dual**, ou seja, teria comportamento tanto de onda como de partícula. Em 1914, o postulado de Einstein foi confirmado experimentalmente pelo físico norte-americano Robert Andrews Millikan (1868-1953), fatos que se tornaram amplamente aceitos na comunidade científica da época.

Baseado nesses trabalhos, no ano de 1924, o duque e físico francês Louis-Victor-Pierre-Raymond de Broglie (1892-1987) defendeu sua tese de doutorado, em que sustentava a ideia de dualidade para outras formas de matéria. Matematicamente, de Broglie combinou algumas equações conhecidas:

Equação de Einstein: $E = m \cdot c^2$

Equação de Planck: $E = h \cdot f$

Equação fundamental da ondulatória: $n = \lambda \cdot f$

Sendo: E = *energia*; m = *massa da partícula*; c = *velocidade da luz*; h = *constante de Planck*; f = *frequência de determinada onda*; n = *velocidade de determinada onda*; λ = *comprimento de determinada onda*.

Considerando a velocidade de uma partícula igual à velocidade da luz e combinando as equações anteriores, de Broglie chegou à equação que associa diretamente um comprimento de onda a uma partícula de massa m:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

A consequência dessa equação é justamente afirmar que **a toda onda está associada uma partícula** e **a toda partícula está associada uma onda**. Tal afirmação modifica a maneira de pensarmos sobre a natureza de um elétron. Ora, o elétron seria uma onda ou uma partícula? De acordo com a equação, o elétron teria comportamento dual, isto é, teria comportamento tanto de uma onda como de uma partí-

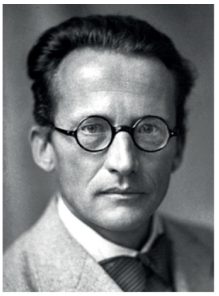
[22] Em função do espaço e dos objetivos deste material, não será possível fazer um tratamento amplo da temática; para maiores informações, sugerimos a leitura dos capítulos 11 e 12 de Chassot (2004).

cula. Do ponto de vista prático, o comportamento dual só é relevante e mensurável para partículas com massa muito pequena e velocidades muito altas. Para o mundo macroscópico, o comportamento dual é desprezível.

Trabalhando em grupos de pesquisa independentes, o físico norte-americano Clinton Joseph Davisson (1881-1958) e o físico inglês George Paget Thomson (1892-1975) verificaram experimentalmente que os **elétrons sofrem difração**, um fenômeno característico das ondas! Assim, o postulado de de Broglie passou a ter legitimidade e respaldo empírico.

Repare que o comportamento dual do elétron traz implicações diretas para o modelo atômico de Rutherford-Bohr, pois coloca em questionamento a possibilidade de descrição precisa da órbita de um elétron, já que, como as partículas subatômicas têm propriedades de onda, não podemos esperar que elas se comportem como objetos pontuais, os quais se movem em trajetórias precisas. Assim, esse modelo passou a ter suas bases profundamente questionadas, o que levou à formulação de novos modelos para a descrição dos elétrons no átomo.

De fato, na década de 1920, houve um gigantesco desenvolvimento da Física, que resultou na elaboração e ampliação da mecânica quântica, em função das contribuições de uma geração inteira de físicos. Dentre as várias correntes teóricas da mecânica quântica acerca da estrutura atômica, a desenvolvida, em 1926, pelo físico austríaco Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961), ganhou bastante notoriedade na comunidade científica pelo modo inovador e rigoroso de **descrever o elétron como onda**. A descrição de Schrödinger substitui a trajetória precisa da partícula por uma **função de onda** (Ψ).



Erwin Schrödinger (1887-1961)
Fonte: Domínio Público.

As funções de onda hidrogenoides de um elétron, no modelo de Schrödinger, são denominadas **orbitais atômicos**. Funções de onda do átomo de hidrogênio são expressas em **termos das coordenadas** $\{r, \theta, \phi\}$ (coordenadas polares esféricas) e definidas pelos **números quânticos** $\{n, \ell, m_\ell\}$.

Para o átomo de hidrogênio (sistemas hidrogenoides), um nível energético E_n é descrito por n^2 funções de onda espacialmente diferentes, isto é, o nível energético E_n tem degenerescência n^2. Como se trata de um sistema monoeletrônico, cada orbital atômico $\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi)$ define um subnível de energia.

Os **números quânticos** definem um estado energético e a **função de onda** que descreve esse estado. Levando-se em conta os valores permitidos para os números quânticos $\{n, \ell, m_\ell\}$, podem ser obtidas todas as funções de onda que descrevem um determinado nível E_n.

- O **número quântico principal** n varia entre 1 e $+\infty$, sendo que, para um determinado valor do número quântico principal n, existem n valores permitidos para ℓ, compreendidos entre 0 e $n-1$.
- Para cada valor permitido do **número quântico azimutal** ℓ, existem $2\ell+1$ valores permitidos para o **número quântico terciário** m_ℓ, compreendidos entre $-\ell$ e $+\ell$, passando pelo 0.

Por exemplo, se o número quântico principal for fixado como $n=1$, existe apenas um valor permitido para o número quântico secundário, isto é, $\ell=0$, e do mesmo modo, existe apenas um valor permitido para o número quântico terciário, isto é, $m_\ell=0$. Por outro lado, se $n=2$, existem dois valores permitidos para o número quântico secundário, quer dizer, $\ell=0$ ou $\ell=1$. Para o primeiro valor do número quântico secundário, existe apenas um valor do número quântico terciário, $m_\ell=0$. Já para o segundo valor permitido de ℓ, há três valores permitidos para m_ℓ, -1, 0 e $+1$. Na **Tabela 1**, estão representados os valores permitidos de ℓ e m_ℓ para o conjunto de valores de $n=[1,2,3,4,5]$.

Por motivos históricos ligados à espectroscopia atômica, os **subníveis atômicos** em sistemas hidrogenoides são classificados de acordo com o **número quântico secundário**, sendo associada uma letra minúscula **s, p, d, f, g** etc. para os valores de ℓ iguais a 0, 1, 2, 3, 4 etc. Assim, se $\ell=0$, tem-se um subnível **s**, se $\ell=1$, tem-se um subnível **p**, se $\ell=2$ um subnível **d**. A partir de $\ell=3$, subnível **f**, dá-se o nome por letras minúsculas seguindo o alfabeto (**g, h, i, j, k, l** etc.). Combinando essa designação com o número quântico principal n, os subníveis são classificados como **1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d** e assim por diante. Cada uma dessas designações **expressa uma configuração eletrônica** para o sistema monoeletrônico (**Tabela 1**). A cada conjunto de valores permitidos de (n,ℓ), há uma série ($2\ell+1$) de valores permitidos para m_ℓ. Portanto, a degenerescência para um subnível (n,ℓ) é $2\ell+1$.

Tabela 1: Subníveis de energia do átomo de hidrogênio (sistemas hidrogenoides) pertencentes aos níveis de energia com n = 1-5. Para cada nível n, são descritos todos os valores permitidos para os números quânticos secundário e terciário

n	ℓ	m_ℓ	**Configuração**
1	0	0	1s
2	0	0	2s
	1	-1,0,+1	2p
3	0	0	3s
	1	-1,0,+1	3p
	2	-2,-1,0,+1,+2	3d
4	0	0	4s
	1	-1,0,+1	4p
	2	-2,-1,0,+1,+2	4d
	3	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	4f
5	0	0	5s
	1	-1,0,+1	5p
	2	-2,-1,0,+1,+2	5d
	3	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	5f
	4	-4,-3,-2,-1,0,+1,+2,+3,+4	5g

Fonte: Elaborada pelos autores.

O conjunto de três valores permitidos de (n, ℓ, m_ℓ) define uma função $\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi)$ específica, ou seja, um **orbital atômico específico**. É conveniente, para os sistemas hidrogenoides, associar uma característica do orbital atômico a um número quântico específico. Assim, é comum e particularmente didático associar ao *número quântico principal* **relações energéticas e de tamanho do orbital**; ao *número quântico secundário*, características relacionadas à **simetria (forma) do orbital** e, ao *número quântico terciário*, uma **orientação espacial** diferente para cada orbital.

A representação gráfica da função $Y_{00}(\theta, \phi)$ é uma figura tridimensional, em que pode ser observada a forma e a orientação espacial do orbital s , como mostrado na **Figura 10(a)**. Da mesma maneira, o quadrado da parte angular da função de onda é interpretado como a amplitude de probabilidade angular, a qual representa a distribuição mais provável da onda estacionária associada ao movimento do elétron. No caso do orbital s , observa-se, na **Figura 10(b)**, a forma esférica da amplitude de probabilidade angular $[Y_{00}(\theta, \phi)]^2$. A única diferença que pode ser notada entre as representações gráficas de $Y_{00}(\theta, \phi)$ e $[Y_{00}(\theta, \phi)]^2$ é a escala dos eixos x, y e z.

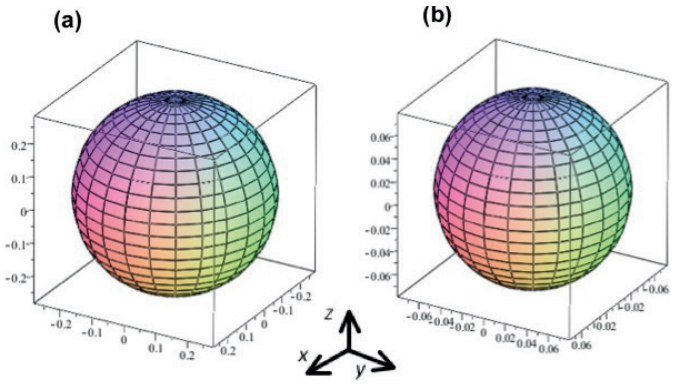


Figura 10. (a). Representação gráfica da parte angular do orbital s, função Y_{00}. (b) Representação gráfica da amplitude de probabilidade angular, $[Y]_{00}(\theta, \phi)]^2$. A orientação dos eixos é mostrada no canto superior esquerdo de (a)
Fonte: Elaborada pelos autores.

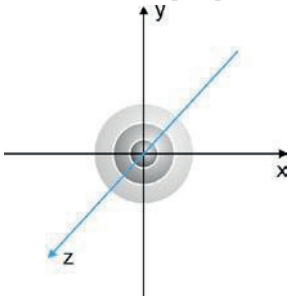
Como podemos notar, a partir das descrições para o átomo de hidrogênio permitidas pelo modelo de Schrödinger, a concepção tanto da natureza das partículas subatômicas como seu comportamento energético são bastante distintas das concepções presentes nos modelos atômicos estudados anteriormente. Com o **modelo quântico**, passamos a utilizar uma **descrição probabilística** para o comportamento do elétron, em detrimento da ideia de órbita definida com precisão para uma partícula. Assim, a representação gráfica da **Figura 10** ilustra a ideia de **orbital atômico** que pode ser, de modo geral, definido como a **região de máxima probabilidade de se encontrar um elétron ao redor do núcleo de determinado átomo**. Essa região é descrita por meio de números quânticos associados a uma determinada função de onda (Ψ).

Argumentando

(ITA - 2002) Qual das afirmativas a seguir melhor descreve o comportamento de um elétron, comparado com partículas e ondas tradicionais?
a) É uma partícula que, em certas circunstâncias especiais, se comporta como uma onda.
b) É uma onda que, em certas circunstâncias, se comporta como partícula.
c) À medida que passa o tempo, ora se comporta como partícula, ora como onda.
d) É uma partícula que anda em torno do núcleo, numa trajetória ondulada.
e) Seu comportamento pode ser interpretado como o de partícula ou de onda.

Resposta:
O elétron tem comportamento dual, isto é, se comporta como onda e também como partícula. Portanto, a afirmação correta é a da alternativa "e".

(UFMG - 2008) A representação do átomo de hidrogênio abaixo pretende evidenciar uma característica do modelo atômico atual. Assinale a alternativa que apresenta essa característica.



a) Baixa velocidade de um elétron em sua órbita.
b) Forma circular das órbitas eletrônicas.
c) Impossibilidade de se definir a trajetória de um elétron.
d) Presença de numerosos elétrons no átomo neutro.
e) Proporção dos tamanhos do próton e do elétron.

Resposta:
O modelo atômico quântico, chamado por alguns autores como modelo atual, apresenta justamente o conceito de orbital no lugar de trajetória, em função do comportamento dual do elétron e do princípio da incerteza. Assim, a afirmação correta é a da alternativa "c".

2.5 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA

De modo geral, podemos afirmar que, quanto menor a energia de um sistema, maior é a sua estabilidade. Logo, um átomo no **estado fundamental** possui todos os seus elétrons no estado de menor energia. Esse é o fundamento do chamado **princípio de Aufbau**, utilizado para fazer a distribuição dos elétrons de determinado átomo por níveis e subníveis de energia. De acordo com esse princípio, os elétrons orbitando um núcleo preenchem primeiramente os **níveis de energia mais baixa disponíveis**, antes de preencher os de maior energia[23].

Por isso, ao realizarmos a distribuição eletrônica de determinado átomo, devemos levar em consideração dois fatores:

1. A capacidade máxima de elétrons que determinado subnível comporta;
2. A ordem crescente de energia dos elétrons.

Conforme discutimos na seção anterior, a energia total de determinado elétron é dada pelos números quânticos principal (n) e secundário (ℓ). Por exemplo, vamos analisar a energia total dos subníveis **3d** e **4s**, usando os valores dos números quânticos, de acordo com a **Tabela 1**.

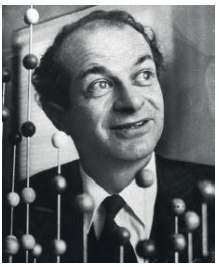
[23] Atualmente, são conhecidos 20 elementos que não seguem exatamente esse princípio, porém, esses casos não são abordados no nível médio.

3d: n = 3 e ℓ = 2. Energia total = n + ℓ = 5.

4s: n = 4 e ℓ = 0. Energia total = n + ℓ = 4.

Desse modo, segundo o princípio de Aufbau, os elétrons devem ser primeiramente adicionados ao subnível **4s** e, posteriormente, ao subnível **3d**.

A fim de facilitar o processo de distribuição eletrônica, foi desenvolvido um diagrama que ordena adequadamente os níveis e subníveis em energia crescente. Esse diagrama acabou historicamente sendo chamado de **Diagrama de Pauling**, em homenagem a Linus Carl Pauling (1901-1994), em função de sua enorme contribuição para a aplicação das teorias e princípios da mecânica quântica na Química.



Linus Pauling
(1901-1994)
Fonte: Domínio Público.

O diagrama de níveis e subníveis, bem como a capacidade máxima de elétrons para cada subnível, são expostos na **Figura 11**.

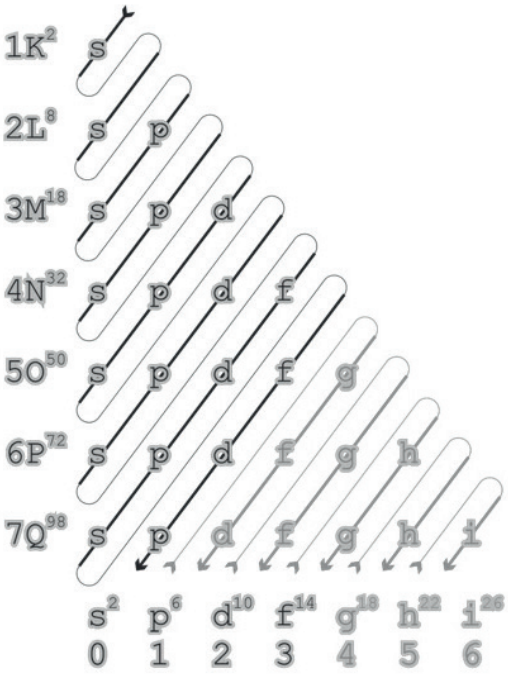


Figura 11. Diagrama com o número máximo de elétrons permitidos por níveis e subníveis de energia
Fonte: Domínio Público.

Antes de passarmos para o processo de distribuição eletrônica de alguns elementos, é necessário definirmos alguns conceitos fundamentais utilizados na Química. O **número atômico (Z)** é o que caracteriza cada elemento químico, isto é, não existem átomos de elementos químicos diferentes com o mesmo número atômico. Conforme vimos anteriormente, o conjunto de átomos com o mesmo número atômico é o que caracteriza um determinado elemento químico. Por exemplo, todos os átomos de cálcio possuem 20 prótons, logo, seu número atômico é igual a 20. Todos os átomos de magnésio possuem 12 prótons e seu número atômico é igual a 12.

O **número de massa (A)** corresponde à soma do número de **prótons** e número de **nêutrons** de um determinado átomo e pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\mathbf{A = p + n.}$$

Note-se que, a partir dessa equação, pode-se calcular o número de prótons (Z = A - n ou p = A - n) e o número de nêutrons (n = A – Z) dos átomos em geral.

Átomos neutros são aqueles em que a quantidade de cargas positivas (prótons) é igual à quantidade de cargas negativas (elétrons), por isso, seu número atômico indica também seu número de elétrons.

Vejamos o exemplo do isótopo mais estável do cálcio: $^{40}_{20}Ca$.

Com base nessa representação, vemos que o cálcio possui A = 40 e Z = 20 e, por se tratar de um átomo neutro, possui p = 20; e = 20; e n = 20.

Assim, de acordo com o princípio do Aufbau e seguindo o diagrama de Pauling, teremos a seguinte distribuição eletrônica:

$$_{20}\mathbf{Ca - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2}$$

Essa ordem de distribuição eletrônica dos níveis e subníveis de energia obtida pelo diagrama de Pauling é denominada **ordem energética**, pois apresenta, conforme discutimos, os elétrons distribuídos em **ordem crescente de energia**. Assim, os elétrons do subnível **4s** são os mais energéticos do cálcio.

Outro conceito importante é o de **camada de valência**. A camada de valência se refere ao nível de energia, dado pelo número quântico principal (n), mais externo de um átomo no estado fundamental. O nível mais externo no cálcio é o nível **4**, portanto, essa é sua camada de valência.

Interessante observar que nem sempre a camada de valência de um átomo coincide com seu subnível mais energético. Vejamos o exemplo da distribuição eletrônica do átomo neutro de **ferro**, que tem número atômico (Z) igual a 26. Como se trata de um átomo neutro e, seguindo o diagrama de Pauling, teremos a seguinte distribuição eletrônica:

$$_{26}\mathbf{Fe - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6}$$

Nesse caso, o subnível mais energético é o **3d** e a camada de valência é a camada **4**.

Argumentando

(UEL - 2001) Considere as afirmações a seguir.
I. O elemento químico de número atômico 30 tem 3 elétrons de valência.
II. Na configuração eletrônica do elemento químico com número atômico 26 há 6 elétrons no subnível 3d.
III. $3s^2\ 3p^3$ corresponde à configuração eletrônica dos elétrons de valência do elemento químico de número atômico 35.
IV. Na configuração eletrônica do elemento químico de número atômico 21 há 4 níveis energéticos.
Estão corretas somente:
a) I e II. b) I e III. c) II e III. d) II e IV. e) III e IV.

Resposta:
I. Para um átomo com 30 elétrons, teremos a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}$. A camada de valência se refere ao nível 4, que possui 2 elétrons. Portanto, a afirmação está incorreta.
II. Para um átomo com 26 elétrons, teremos a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$. Portanto, a afirmação está correta.
III. Para um átomo com 35 elétrons, teremos a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$. A camada de valência se refere ao nível 4, que possui 7 elétrons nos subníveis s e p. Portanto, a afirmação está incorreta.
IV. Para um átomo com 21 elétrons, teremos a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^1$. Há 4 níveis de energia, sendo o nível 4 a camada de valência. Portanto, a afirmação está correta.
Assim, a alternativa "d" é a correta.

(UFPel - 2009) O organismo humano recebe vários íons essenciais por meio de alimentos, como frutas, vegetais, ovos, leite e derivados. Esses íons desempenham papéis específicos, entre os quais podemos citar:
• Ca^{2+} — formação de ossos e dentes;
• K^+, Na^+, Cl^-, Mg^{2+} — funcionamento dos nervos e músculos;
• Fe^{2+} — formação de glóbulos vermelhos;
• I^- — funcionamento da glândula tireoide;
• Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} — funcionamento das enzimas.
Com relação aos íons citados no texto, responda:
a) Qual é o número atômico e o número de elétrons do íon iodeto?
b) Qual é a distribuição eletrônica (níveis e subníveis) do íon Co^{2+}?
c) Entre os íons citados, quais são isoeletrônicos entre si?
(sugestão: Utilize a tabela periódica para a consulta dos números atômicos).

Resposta:
a) Consultando a tabela da Figura 18, verificamos que o número atômico do iodo é igual a 53, assim ele possui 53 prótons. Como se trata do ânion iodeto (I^-) e não o átomo neutro de iodo, significa que o iodo ganhou 1 elétron, portanto, seu número de elétrons = 54.
b) Consultando a tabela da Figura 18, verificamos que o número atômico do cobalto é igual a 27, assim ele possui 27 prótons. Como se trata do cátion Co^{2+} e não o átomo neutro de cobalto, significa que o cobalto perdeu 2 elétrons, portanto seu número de elétrons = 25. Atenção: para obter a distribuição eletrônica de qualquer cátion, deve-se retirar primeiramente os elétrons do nível e do subnível mais externos do átomo no estado fundamental, ou seja, situados na camada de valência.
Estado fundamental: $_{27}Co$ - $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$
Como pode ser notado, o subnível mais externo é o 4s, logo, os elétrons a serem retirados devem ser desse subnível.
Distribuição do cátion: $_{27}Co^{2+}$ - $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7$
Distribuição por Níveis: 2 - 8 - 15
c) Espécies isoeletrônicas são aquelas que possuem o mesmo número de elétrons. Consultando a tabela da Figura 18 e analisando todos os íons apresentados, temos os seguintes íons isoeletrônicos:
$_{20}Ca^{2+}$, $_{19}K^+$ e $_{17}Cl^-$ com 18 elétrons;
$_{11}Na^{1+}$ e $_{12}Mg^{2+}$ com 10 elétrons.

2.6 A TABELA PERIÓDICA MODERNA

Em função do espaço limitado para este capítulo, optamos por não detalhar o desenvolvimento histórico do processo de organização e consolidação da classificação periódica dos elementos químicos. Iremos nos ater à apresentação das características da Tabela Periódica Moderna recomendada pela IUPAC[24].

Henry Moseley
(1887-1915)
Fonte: Domínio Público.

A Tabela Periódica Moderna está organizada de acordo com a chamada **Lei de Moseley**. O físico inglês Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915), ao estudar os espectros de raios X de vários elementos químicos, verificou que muitas das propriedades químicas e físicas dos elementos e das substâncias simples que eles formam variam periodicamente, em função de seus números atômicos.

Assim, a Tabela Periódica Moderna, exposta na **Figura 12,** contém a relação completa de todos os elementos químicos naturais e artificiais conhecidos, organizados em ordem crescente de seus números atômicos (Z). Na tabela periódica, os elementos estão dispostos em 7 linhas, chamadas de **períodos**, e em 18 colunas, chamadas de **grupos** ou **famílias**.

Os elementos dispostos em determinado período têm como característica possuir o mesmo número de níveis eletrônicos. Já os elementos de uma mesma família têm como características apresentar o mesmo número de elétrons na camada de valência e exibir propriedades químicas e físicas semelhantes. Veja, na **Figura 13**, a forma longa da tabela periódica em que são explicitadas as relações entre a posição na tabela e as configurações eletrônicas genéricas dos elementos para cada família.

A Tabela Periódica Moderna pode ser dividida em dois grandes grupos de elementos: os *representativos* e os de *transição.*

Os **elementos representativos** ocupam as colunas 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 e 18. Como pode ser visto na **Figura 12**, a camada de valência desses elementos apresenta o subnível **s** ou **s** e **p**. De acordo com a nomenclatura antiga, os elementos representativos das famílias IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA e VIIIA possuem o número de elétrons da camada de valência igual ao número da família. Todos os elementos da Família IA têm 1 elétron na camada de valência, os elementos da Família IIA têm 2 elétrons na camada de valência e, assim, sucessivamente.

Os **elementos de transição** são divididos em *elementos de transição externa* e *elementos de transição interna*. Os **elementos de transição externa** estão situados nas colunas de 3 a 12 e têm o subnível **d** como o mais energético. Esse subnível mais energético está sempre situado um nível abaixo do nível de valência, por isso, a configuração eletrônica dos elementos de transição externa é genericamente representada como $\mathbf{ns^2\ (n\text{-}1)d^{1\text{-}10}}$.

[24] Para um excelente e aprofundado tratamento da temática, sugerimos a leitura de Maar (2011).

Os **elementos de transição interna** são comumente representados em linhas separadas, na Tabela Periódica Moderna, como pode ser verificado na **Figura 13**. Isso ocorre, pois esses elementos deveriam ocupar conjuntamente o sexto e o sétimo períodos da coluna 3. Esses elementos têm o subnível **f** como o mais energético que está sempre situado dois níveis abaixo do nível de valência, de modo que sua configuração eletrônica é genericamente representada como $\mathbf{ns^2\ (n\text{-}2)f^{1\text{-}14}}$. São divididos em duas séries, de acordo com o período que ocupam, sendo os elementos do sexto período pertencentes à série dos lantanídeos e os elementos do sétimo período pertencentes à série dos actinídeos. Ao contrário dos elementos representativos, os quais possuem propriedades marcadamente diferentes em relação às famílias vizinhas, os elementos de transição que ocupam o mesmo período apresentam propriedades muito semelhantes, porque possuem o mesmo número de níveis e o mesmo número de elétrons na camada de valência.

Os elementos na Tabela Periódica Moderna são classificados ainda como *metais*, *não metais* e *gases nobres*. Veja a localização desses elementos, na **Figura 12**.

No geral, os **metais (representativos e de transição)** apresentam poucos elétrons na camada de valência e tendem a perder elétrons com facilidade, formando cátions. Na forma de substâncias simples, os metais são bons condutores de calor e bons condutores de eletricidade, são maleáveis e dúcteis e possuem brilho metálico característico.

Os **não metais**, de maneira geral, têm mais elétrons na camada de valência e tendem a ganhar elétrons com facilidade, formando ânions. Na forma de substâncias simples, os não metais não são bons condutores de calor e de eletricidade, além de não apresentarem brilho metálico característico.

Por sua vez, localizados no extremo da tabela periódica, na coluna 18 ou família VIIIA, estão os **gases nobres**. Esses elementos são os únicos encontrados na natureza na forma gasosa e na forma de átomos isolados. Os gases nobres apresentam a camada de valência totalmente preenchida, são muito pouco reativos e praticamente inertes, isto é, não formam compostos espontaneamente.

Tradicionalmente, segundo a nomenclatura antiga, as famílias da Tabela Periódica Moderna recebem nomes históricos que são às vezes utilizados em alguns exercícios de exames vestibulares.

Família 1A (Grupo 1):	Metais Alcalinos
Família 2A (Grupo 2):	Metais Alcalinos-terrosos
Família B (Grupo 3 a 12):	Metais de Transição
Família 3A (Grupo 13):	Família do Boro
Família 4A (Grupo 14):	Família do Caborno
Família 5A (Grupo 15):	Família do Nitrogênio
Família 6A (Grupo 16):	Calogênios
Família 7A (Grupo 17):	Halogênios
Família 0 ou 8A (Grupo 18):	Gases Nobres

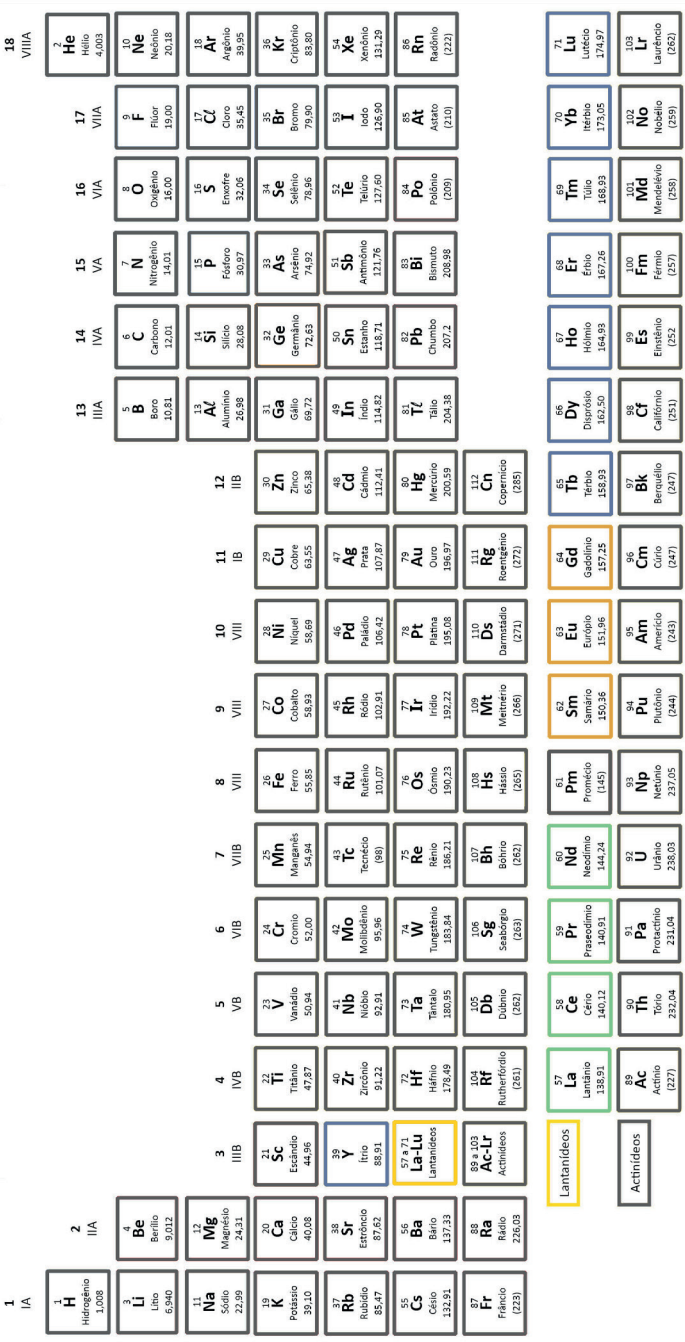


Figura 12. Tabela Periódica Moderna organizada pelo Conselho Regional de Química – IV Região

Fonte: <http://crq4.org.br>. Acesso em: 3 dez. 2015.

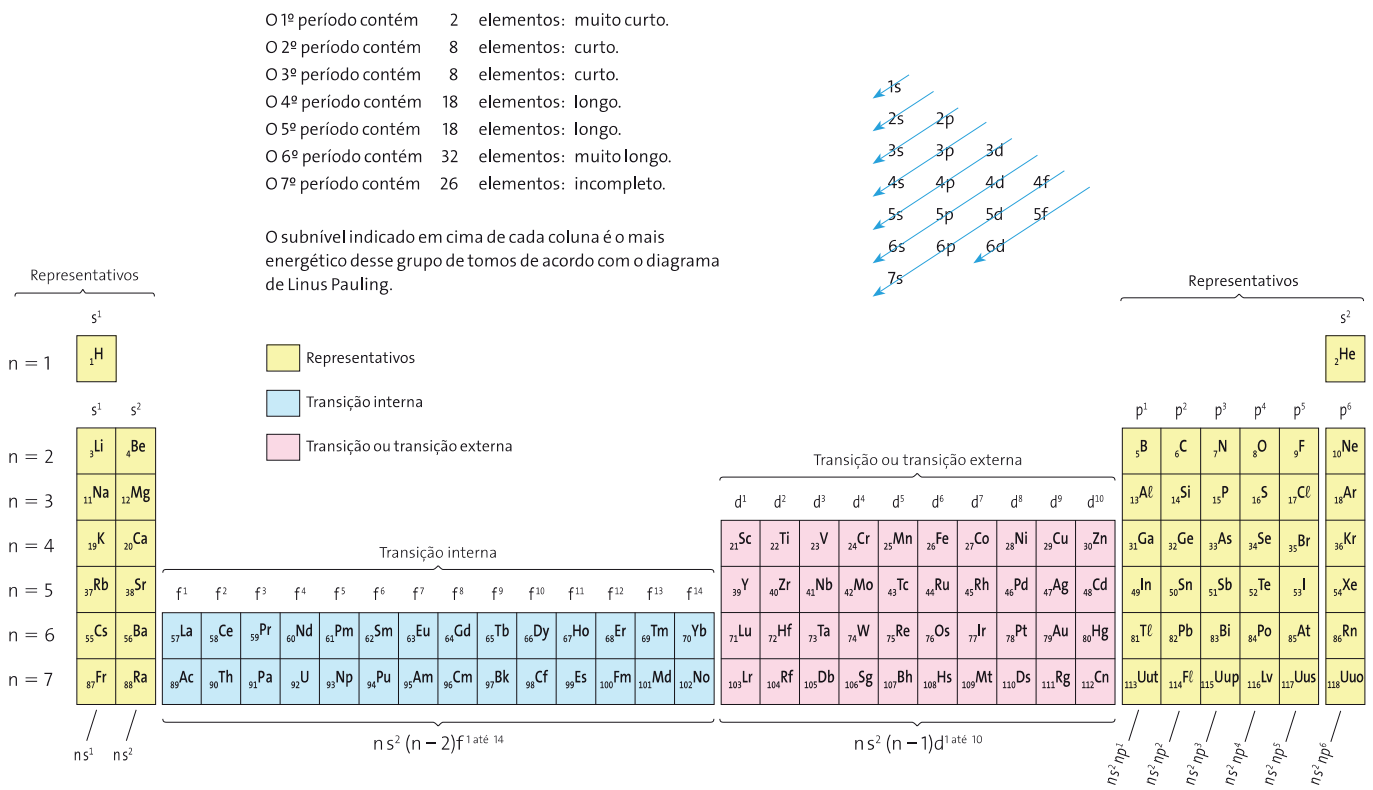


Figura 13. Forma longa da tabela periódica
Fonte: REIS, 2001

Na configuração eletrônica, **n** representa o último nível de energia do tomo, (n – 1) representa o penúltimo nível de energia, (n – 2) representa o antepenúltimo nível, e assim por diante, para o tomo do elemento químico no estado fundamental.

Argumentando

(UFPR - 2010) A respeito da classificação dos elementos químicos na tabela periódica, é correto afirmar que:
01. O fato de os elementos de um mesmo grupo apresentarem o mesmo número de elétrons na camada de valência não faz com que suas propriedades físico-químicas sejam semelhantes. Some os itens corretos.
02. Os elementos pertencentes a um mesmo período estão dispostos, na tabela periódica atual, em ordem crescente de número atômico. Cada período se encerra quando o elemento apresenta configuração eletrônica estável de gás nobre.
04. Elementos de uma mesma família que apresentam o mesmo número quântico principal da camada de valência são chamados de isóbaros.
08. Todos os elementos que possuem configuração eletrônica igual a ns^1 na camada de valência são chamados de metais alcalinos.
16. Todos os elementos que possuem configuração eletrônica igual a ns^2 na camada de valência são chamados metais alcalino terrosos.
32. No final de cada período, observam-se os elementos que possuem pequena tendência à reatividade química. Este comportamento reflete a configuração da camada de valência com octeto completo, ou 2 elétrons na primeira camada.
01. É justamente o fato de terem o mesmo número de elétrons na camada de valência o responsável por conferir propriedades físicas e químicas semelhantes entre os elementos de uma mesma família. Portanto, a afirmação está incorreta.
02. Conforme pode ser observado na Figura 19, essa afirmação está correta.
04. Isóbaros são elementos que possuem o mesmo número de massa (A) e diferentes números atômicos (Z), logo estarão em famílias distintas. Portanto, a afirmação está incorreta.
08. Os elementos com configuração eletrônica genérica igual a ns^1 na camada de valência podem estar situados no grupo 1 ou família IA, mas também podem ser metais de transição. Portanto, a afirmação está incorreta.
16. Os elementos com configuração eletrônica genérica igual a ns^2 podem estar situados no grupo 2 ou família IIA, mas também podem ser metais de transição. Portanto, a afirmação está incorreta.
32. Todos os períodos são encerrados na família dos gases nobres. Portanto, a afirmação está correta.
Assim, a soma das alternativas corretas é igual a 34.

2.7 Propriedades periódicas

Para iniciarmos a discussão do conceito de propriedade periódica e relacioná-la com algumas propriedades dos elementos presentes na Tabela Periódica, observe a **Figura 14** e a **Figura 15**.

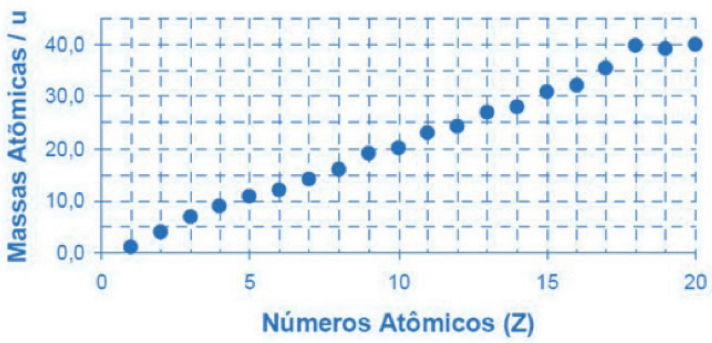


Figura 14. Gráfico da variação da massa atômica em função do número atômico
Fonte: Domínio Público.

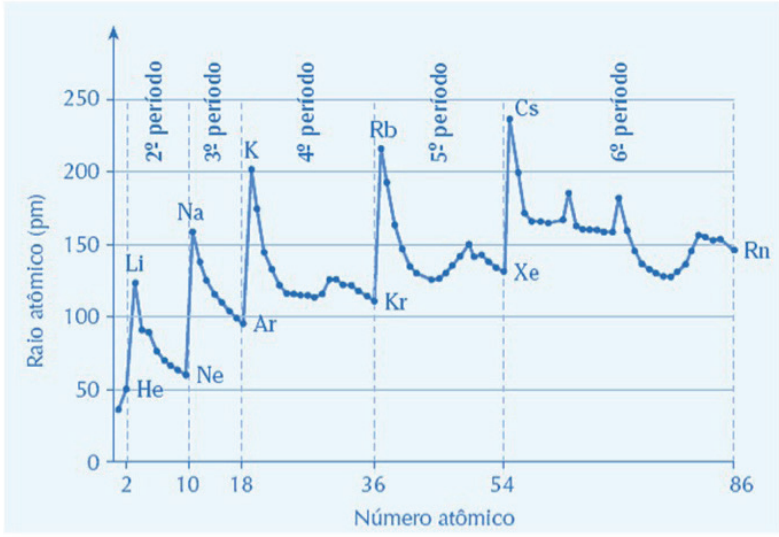


Figura 15. Gráfico da variação do raio atômico em função do número atômico
Fonte: EBBING, 1993, p. 310.

Na **Figura 14**, percebemos claramente que, conforme há aumento do número atômico de um elemento, há igualmente um aumento de sua massa atômica, fato que não é observado na **Figura 15**, pois não há um aumento contínuo do raio atômico de um elemento, em função do aumento do número atômico, entretanto, é possível observar um certo padrão de variação a cada período da tabela periódica. Uma **propriedade periódica** é aquela que se **repete regularmente** em função de determinado **parâmetro**. No cotidiano, conseguimos identificar diversos eventos periódicos, tais como: os batimentos cardíacos, as oscilações de um pêndulo, as estações do ano, as notas de uma escala musical, dentre outros.

Nesta seção, iremos estudar as propriedades periódicas dos elementos químicos que são as propriedades dos átomos dos elementos os quais variam periodicamente, ao longo da Tabela Periódica. Aqui serão abordadas algumas propriedades periódicas muito importantes: *raio atômico*, *energia de ionização* e *afinidade eletrônica*.

2.7.1 Raio atômico

Por meio do modelo atômico quântico, fica fácil perceber que a medida do raio atômico não é algo trivial de ser feita, uma vez que a eletrosfera não possui um limite fixo e preciso. Desse modo, o raio atômico é mensurado de maneira indireta, através de medidas experimentais de raios X de distâncias internucleares de determinada substância simples[25], como pode ver visto na **Figura 16**.

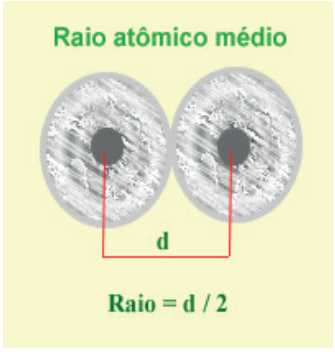


Figura 16. Representação da distância internuclear e da determinação do raio atômico (cores fantasia; figura sem proporção)
Fonte: Free Software Foundation.

Analisando novamente a **Figura 15**, podemos verificar a variação do raio atômico dos elementos ao longo de determinada família e ao longo de determinado período.

Vejamos, por exemplo, a variação do raio atômico dos elementos da Família IA. De acordo com os dados da **Figura 15**, percebemos a seguinte ordem crescente: Li < Na < K < Rb < Cs. Conforme já discutimos anteriormente, na seção 3.2.6, o período em que os elementos se encontram na Tabela Periódica corresponde ao seu número de camadas. Assim, enquanto um átomo de lítio possui apenas 2 camadas eletrônicas, um átomo de césio possui 6 camadas eletrônicas, por isso, o raio atômico do césio é maior que o do lítio.

[25] Para ser mais preciso, se o elemento é um metal, o raio atômico é a metade da distância entre os centros de átomos vizinhos, em uma amostra sólida; se o elemento é um não metal, usa-se a distância entre os núcleos de átomos unidos por uma ligação química: raio covalente; se o elemento é um gás nobre, utiliza-se o raio de van der Waals, que é a metade da distância entre os centros de átomos vizinhos em uma amostra do gás sólido.

Em uma família da tabela periódica, o raio atômico aumenta de cima para baixo, pois aumenta sucessivamente o número de níveis de energia do átomo no estado fundamental

Analisemos agora, com detalhes, a variação do raio atômico dos elementos do terceiro período. De acordo com os dados da **Figura 15**, percebemos a seguinte ordem crescente: Ar < Cl < S < P < Si < Al < Mg < Na. Como esses elementos estão todos no terceiro período, todos têm 3 camadas eletrônicas. Nesse caso, a análise não pode ser feita apenas em função do número de níveis de energia dos átomos no estado fundamental. Será preciso levar em consideração a relação entre o número de camadas eletrônicas e a carga nuclear (número atômico). Assim, enquanto um átomo de Na possui carga nuclear igual a 11, um átomo de Ar possui carga nuclear igual a 18, logo, um átomo de Ar atrairá com maior efetividade as mesmas três camadas eletrônicas do que um átomo de Na.

Em um período, o raio atômico aumenta da direita para a esquerda; conforme diminui o número atômico, em função de uma diminuição da atração entre os respectivos núcleos atômicos e os elétrons do último nível de energia[26]

2.7.2 Energia de Ionização

Energia de ionização é a energia necessária para a remoção de um elétron de um átomo no estado gasoso, ou seja, para a formação de um cátion.

[26] A partir do quarto período, essa relação não é tão direta em função de efeitos diversos de blindagem e penetração dos orbitais d e f, entretanto, no nível médio, comumente, analisa-se apenas a tendência geral de variação do raio atômico para os elementos representativos.

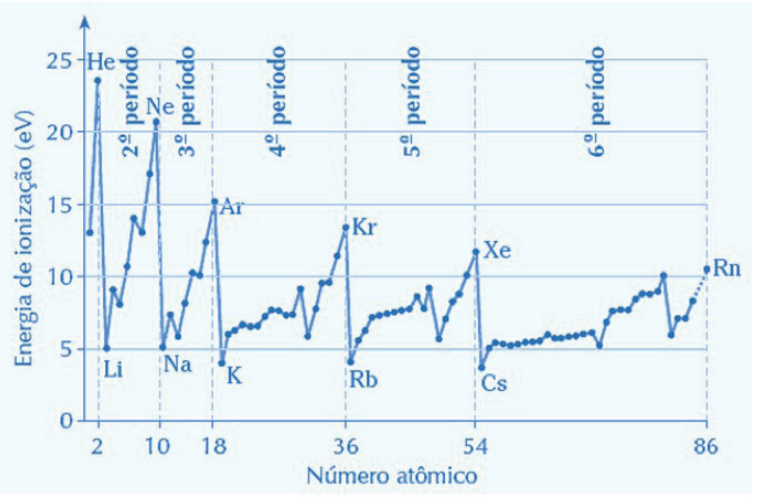


Figura 17. Gráfico da variação da primeira energia de ionização em função do número atômico
Fonte: EBBING; GAMMON, 2005, p. 317.

Como pode ser visto na **Figura 17**, podemos afirmar que a tendência geral é de que átomos com raios atômicos pequenos apresentem altas energias de ionização, pois os elétrons da camada de valência estão mais próximos do núcleo e, consequentemente, são atraídos mais efetivamente.

Para elementos que ocupem uma mesma família ou mesmo período da tabela, quanto menor o raio atômico, maior a energia de ionização

2.7.3 AFINIDADE ELETRÔNICA

Afinidade eletrônica é a alteração de energia quando um elétron é incorporado por um átomo isolado no estado gasoso, formando um ânion. Afinidade eletrônica negativa significa que a energia é absorvida quando o átomo recebe 1 elétron.

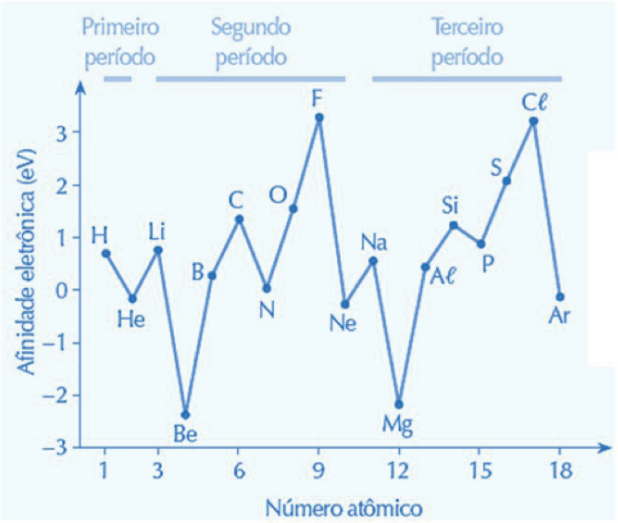


Figura 18. Gráfico da variação da afinidade eletrônica em função do número atômico
Fonte: CHANG, 1994, p. 313.

De forma geral, conforme se observa na **Figura 18**, que os ametais possuem afinidade eletrônica mais elevadas do que os metais. Essa tendência de comportamento pode ser, simplificadamente, explicada em função da configuração eletrônica da camada de valência dos diferentes elementos, bem como de seus raios atômicos. Vejamos como exemplo dois elementos do terceiro período da tabela periódica. As distribuições eletrônicas do alumínio e do cloro são:

$_{13}Al - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

$_{19}Cl - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

Conforme analisamos na seção anterior, o átomo de sódio possui raio atômico maior que o do átomo de cloro, porém o átomo de cloro possui energia de ionização maior que a do átomo de cloro. Em uma primeira análise, vemos que quanto menor o raio atômico, maior será a atração do núcleo pelos elétrons do nível de energia mais externo e maior a energia necessária para retirar um elétron desse átomo. Adicionalmente, é possível verificar que a adição de 1 elétron no átomo de cloro irá preencher completamente seu subnível "p" e sua camada de valência; ao passo que a adição de 1 elétron no átomo de alumínio não irá preencher seu subnível "p" e nem sua camada de valência. Dessa maneira, podemos analisar a variação da afinidade eletrônica desses elementos em função de seus raios atômicos. Contudo, esse fator não explica as duas discrepâncias apresentadas na **Figura 18**. As distribuições eletrônicas do berílio e do magnésio são:

$_{4}Be - 1s^2\ 2s^2$

$_{12}Mg - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$

Veja que tanto no átomo de berílio quanto no átomo de magnésio já possuem o subnível "s" totalmente preenchido e a adição de mais 1 elétron implicaria no preenchimento de um novo subnível, no caso o subnível "p". Esse fato ocasiona uma necessidade de fornecimento adicional de energia ao sistema e, por isso, os valores negativos de afinidade eletrônica. É muito importante destacar também que os gases nobres não revelam afinidade eletrônica, ou seja, apesar de possuírem raios atômicos pequenos e altas energias de ionização, não têm tendência a receber elétrons. Isso pode ser explicado em função de já possuírem a camada de valência totalmente preenchida.

Os ametais (elementos mais à direita da tabela periódica) possuem maior a afinidade eletrônica do que os metais (elementos mais à esquerda da tabela periódica)[27]

Assim, a despeito de uma análise mais acurada e ampla sobre as diversas especificidades, podemos elencar algumas tendências que serão muito importantes para o estudo das ligações químicas, em nosso próximo capítulo:

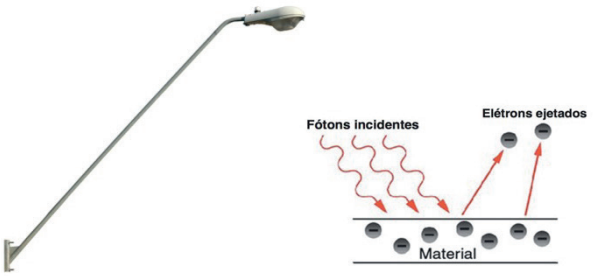
Os metais apresentam raios atômicos altos e energia de ionização e afinidade eletrônica baixas, em comparação aos ametais, por isso, no geral, tendem a perder elétrons com mais facilidade.

Os ametais apresentam raios atômicos pequenos e energia de ionização e afinidade eletrônica altas, em comparação aos metais, por isso, no geral, tendem a receber elétrons com mais facilidade.

[27] Na realidade a variação da afinidade eletrônica é muito mais complexa, pois interatuam fatores como número atômico principal, carga nuclear efetiva, repulsão eletrônica e energia do subnível. Porém, para os elementos representativos, essa aproximação pode ser realizada para efeitos de comparação entre a tendência dos metais e dos ametais.

Argumentando

As células fotoelétricas são dispositivos largamente empregados em postes de iluminação pública, que regulam seu acendimento automático em função da presença ou ausência da luz solar. Seu funcionamento se baseia no efeito fotoelétrico, que envolve a emissão de elétrons por superfícies metálicas, quando atingidas por radiação eletromagnética de frequência igual ou superior a uma determinada frequência mínima. Sabe-se que o efeito fotoelétrico é facilitado, quando metais com baixas energias de ionização são utilizados nessas células.



Considerando apenas a propriedade energia de ionização, o metal alcalino que exigirá a radiação eletromagnética de menor frequência para seu acionamento, quando empregado em células fotovoltaicas, será o
a) lítio.
b) sódio.
c) potássio.
d) rubídio.
e) césio.

Resposta:
Considerando apenas a energia de ionização, o metal alcalino que exigirá a radiação eletromagnética de menor frequência e, portanto, de menor energia será o césio, por possuir o menor raio atômico e, consequentemente, a menor energia de ionização. Alternativa "e" é a correta.

Referências

ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. *Handbook of mathematical functions*: with formulas, graphs and mathematical tables. 9th ed. Washington, DC: Dover Publications, 1970.

CHANG, R. *Chemistry*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1994.

CHASSOT, A. *A ciência através dos tempos*. São Paulo: Moderna, 2004.

COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum mechanics*. New York: John Wiley and Sons, 1977.

CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H. *The theory of atomic spectra*. 2th ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1951.

DAVIS, P. J. Gamma functions and related functions. In: ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A (Ed.). *Handbook of mathematical functions*: with formulas, graphs and mathematical tables. 9th ed. Washington, DC: Dover Publications, 1970. cap. 6, p. 255-293.

EBBING, D. D. *General chemistry*. 4th ed. Boston: Houghton Mifflin, 1993.

EBBING, D. D.; GAMMON, S. D. *General chemistry*. 8th ed. Boston: Houghton Mifflin, 2005.

LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. 4th ed. Upper Saddle River: Pearson-Prentice Hall, 2009.

MAAR, J. H. *História da química*: segunda parte – de Lavoisier ao Sistema Periódico. Florianópolis: Ed. Papa-Livro, 2011.

NOORDEN, R. V. Element 113 at last? *Nature*, Sept. 2012.

PAULING, L.; WILSON JR., E. B. *Introduction to quantum mechanics*: with applications to chemistry. 2th ed. New York: Dover Publications, 1963.

REIS, M. *Química geral*. São Paulo: FTD, 2001. v. 1.

RUDOLPH, D. et al. Spectroscopy of element 115 decay chains. *Physical Review Letters*, v. 111, n. 11, p. 1125021-1125016, Aug. 2013.

SCERRI, E. Cracks in the periodic table. *Scientific American*, v. 308, n. 6, June 2013.

3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS E MODELOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA

Problematizando

A matéria presente no universo é formada por 92 elementos químicos naturais, alguns extremamente abundantes e outros muito raros. A forma sob a qual essa matéria é encontrada, em um determinado ponto do espaço, depende da pressão e temperatura reinantes. Nas estrelas, com suas elevadas temperaturas e pressões superficiais (a temperatura média, na superfície do Sol, uma estrela de quinta grandeza, é de aproximadamente 5.850º C), a matéria se apresenta sob a forma de plasma. Um plasma é constituído por uma mistura de íons positivos e cargas negativas, que se forma quando, devido à elevada temperatura, elétrons são removidos dos átomos inicialmente neutros, formando íons positivos. Sob as altíssimas pressões reinantes nas estrelas, os íons positivos e os elétrons dão origem ao plasma, uma forma carregada da matéria, com propriedades diferentes dos outros três estados neutros da matéria: gás, líquido e sólido.

Já no caso de planetas, dentre os quais a Terra, as condições de pressão e temperatura reinantes são bem mais amenas que em uma estrela. A Terra, por exemplo, tem temperatura média de 10º C e 1 atmosfera de pressão em sua superfície. Essas condições tornam possível que os átomos dos elementos interajam entre si, formando quase exclusivamente substâncias simples ou compostas, através da formação da **ligação química**. Na Terra, apenas os elementos conhecidos como gases raros ou gases nobres (hélio, neônio, argônio, xenônio[28], criptônio e radônio) aparecem como átomos neutros isolados.

Consideremos exemplos relacionados com alguns elementos e as formas em que se apresentam nas condições reinantes na Terra. Tomando como primeiro exemplo o elemento oxigênio, verificamos que ele não se apresenta sob a forma de átomo isolado, mas sim como a molécula diatômica, O_2, um gás que compõe 21% da atmosfera da Terra, essencial à vida como a conhecemos; interagindo com o elemento hidrogênio, forma a molécula de água, H_2O, outra molécula também essencial à vida; interagindo com o elemento silício, forma os silicatos, SiO_4^{4-}, um dos principais constituintes da crosta terrestre.

Tomemos como outro exemplo o elemento carbono. Ele pode ser encontrado na crosta terrestre, formando o carvão de pedra, insumo essencial para a indústria siderúrgica, mas de baixo valor agregado, ou o diamante, a substância natural mais dura existente e de elevado valor como em joias. O elemento carbono pode também fazer parte da atmosfera, na forma de dióxido de carbono, essencial para o

[28] Na década de 1960, o cientista inglês Neil Bartlett e colaboradores, utilizando condições especiais de reação em laboratório, sintetizaram compostos estáveis de xenônio, como XeF_2, XeF_4. Nenhum dos demais gases nobres forma compostos desse tipo. A discussão e explicação dessas diferenças exigem conhecimentos que estão fora dos objetivos do ensino médio.

processo de fotossíntese e, ao mesmo tempo, responsável pelo efeito estufa, quando presente em excesso. Nos vegetais e nos animais, o carbono é encontrado como base de formação de milhares de substâncias químicas sintetizadas em seus metabolismos, essenciais para a manutenção de suas vidas.

A esta altura, surgem algumas indagações inevitáveis sobre o assunto, dentre elas: o que é uma ligação química? Por que se forma uma ligação química entre dois ou mais elementos? Quais são os tipos de interações existentes, quando dois ou mais elementos são colocados em contato? O que governa o tipo de interação entre dois ou mais átomos, na formação de uma substância? Por que as substâncias formadas por um mesmo elemento têm propriedades tão diferentes, como, por exemplo, o grafite e o diamante? São essas e outras questões correlacionadas que procuraremos responder, no decorrer do presente capítulo.

Compreendendo e discursando

Iniciamos nossa discussão definindo o que entendemos por **sistema**. *Sistema é qualquer porção do universo que está sendo objeto de nosso interesse e estudo*. Quando lançamos uma pedra para o ar, observando seu movimento e tentando compreender o movimento descrito pela pedra até atingir o chão, a pedra e seus arredores constituem o nosso **sistema de estudo**. No caso específico da Química, as substâncias químicas, suas propriedades e as transformações que ocorrem, quando colocadas em contato, constituem os **sistemas químicos**.

É amplamente conhecido o fato de que, no mundo físico, os sistemas buscam espontaneamente atingir a posição de menor energia. Como exemplo, pode-se citar o escoamento das águas de uma cachoeira, que espontaneamente fluem de seu nível mais alto para o mais baixo, sem necessidade de interferência externa. Isso ocorre espontaneamente, porque a energia potencial da água na parte mais baixa da cachoeira é menor que em sua parte mais alta. Se, por alguma razão, tivermos que levar água da parte mais baixa da cachoeira para um nível mais elevado - por exemplo, para a caixa d'água de uma casa próxima, localizada em nível mais elevado - esse processo jamais ocorrerá espontaneamente, porque o estado final do sistema terá energia mais elevada que seu estado inicial. Para que isso aconteça, será necessária intervenção externa ao sistema, através da utilização de uma bomba d'água, capaz de fornecer a energia necessária para que a água vá de um nível inicial de energia mais baixa para um nível final de energia mais alta. Se for interrompido o funcionamento da bomba, o fluxo de água para o nível mais alto será interrompido imediatamente; o processo não é espontâneo.

Os mesmos tipos de comportamentos se dão com sistemas químicos, que procuram também atingir a situação de menor energia, através de processos espontâneos. Vamos analisar o que pode ocorrer, quando dois ou mais tipos diferentes de matéria são colocados em contato e o sistema for agitado para colocar as diferentes substâncias em contato eficiente. Nessas condições, três situações podem ocorrer:

a) formação de uma mistura heterogênea;

b) formação de uma mistura homogênea;

c) ocorrência de uma reação química, com formação de substâncias com características diferentes das do sistema inicial.

A mistura heterogênea de óleo vegetal e água é um exemplo do caso "a". Após os dois líquidos serem colocados em contato, seguido de forte agitação e repouso, os componentes iniciais da mistura formam duas fases, podendo ser separados por um método mecânico, como, por exemplo, utilizando a decantação. As fases líquidas separadas mantêm inalteradas as propriedades e características dos líquidos iniciais.

Como exemplo do caso "b", podemos considerar a mistura homogênea que se forma quando se mistura álcool etílico (etanol) e água puros, na qual se observa apenas uma fase. Os componentes iniciais da mistura homogênea podem novamente ser separados, mantendo suas características e propriedades originais, agora pelo emprego do método físico de separação adequado: a destilação fracionada.

Como exemplo do caso "c", podemos tomar a demonstração em que um balão de borracha cheio com uma mistura homogênea de hidrogênio e oxigênio gasosos é submetida à ação da chama de uma vela acesa. Nessas condições, o balão contendo a mistura gasosa se rompe com forte estampido, formando água como produto final. Nesse caso, não é possível reverter o processo pela aplicação de um método mecânico ou físico de separação ao produto final: a água. A água formada como produto da reação química que ocorreu entre oxigênio e hidrogênio moleculares é uma nova substância, com propriedades e características próprias, totalmente diferentes das dos reagentes iniciais.

Agora, é interessante analisar o que acontece em cada um dos casos e exemplos mencionados, em termos das interações entre as entidades submicroscópicas que formam cada um dos componentes de cada sistema, assim como das variações de energia envolvidas ao se ir de cada estado inicial para seu respectivo estado final.

No caso "a", cada um dos líquidos puros do sistema inicial, água e óleo, envolvem interações entre as entidades submicroscópicas que formam cada um deles, óleo-óleo e água-água, respectivamente. Para a formação de uma fase única no sistema final, seriam necessárias as quebras das interações óleo-óleo e água-água, envolvendo o gasto das energias a elas associadas, seguido da formação de novas interações água-óleo. Uma análise do fenômeno observado (a imiscibilidade entre óleo e água) indica que as interações iniciais, óleo-óleo e água-água, devem ser muito mais intensas que as interações água-óleo, que seriam eventualmente formadas caso ocorresse a interação entre a água e o óleo, em nível submicroscópico. Desse modo, não haveria ganho de energia ao se ir dos líquidos puros para a suposta interação água-óleo. A

situação mais favorável do ponto de vista energético será a manutenção de duas fases distintas, como observado experimentalmente.

No caso "b", a formação de uma única fase após a mistura dos líquidos puros água e etanol, as interações água-etanol na mistura homogênea levam a uma situação de menor energia que a situação dos componentes iniciais isolados, água-água e etanol-etanol. No entanto, o ganho de energia, ao se ir dos componentes puros iniciais para a mistura homogênea, um processo espontâneo, não é suficiente para que se dê a formação de uma nova espécie química estável para formar uma entidade submicroscópica de identidade e propriedades diferentes das dos componentes iniciais da mistura. Assim, as interações formadas entre os componentes do sistema na mistura homogênea podem ser revertidas por um processo físico, e os componentes iniciais do sistema recuperados por destilação fracionada, com todas suas propriedades iniciais mantidas inalteradas.

A análise detalhada do caso "c" mostra que os fenômenos observados, ao se ir do sistema inicial ao sistema final - explosão do balão e formação de água como produto final - levam a uma nova entidade, a água, com características e propriedades totalmente diferentes das do hidrogênio e oxigênio gasosos presentes inicialmente. Outra diferença em relação aos dois casos anteriores é que não há nenhum método físico de separação que possibilite obter os componentes do sistema inicial - hidrogênio e oxigênio gasosos puros - a partir da água formada no sistema final. Na passagem do sistema inicial para o sistema final, as interações originalmente existentes entre as entidades submicroscópicas do sistema inicial, oxigênio-oxigênio e hidrogênio-hidrogênio, foram rompidas e novas interações oxigênio-hidrogênio foram formadas, no componente do sistema final: a água. A análise dessas observações experimentais indica que o balanço energético favorece o sistema final em relação ao sistema inicial, com mais energia sendo despendida na formação das interações oxigênio-hidrogênio na água, do que gasta nas quebras das interações oxigênio-oxigênio e hidrogênio-hidrogênio. Nesse caso, diz-se que ocorreu uma reação química, com a formação de novas entidades, os produtos, com propriedades e características diferentes das dos componentes iniciais do sistema, os reagentes.

3.1 Por que se forma e o que é a Ligação Química?

O processo de conversão espontânea de reagentes a produtos, através de uma reação química, em um processo energeticamente favorável, envolve quebra de interações presentes nos reagentes e formação de novas interações nos produtos. Essas interações existentes em reagentes e produtos, cujas quebras e formações pressupõem energia, em que o balanço final torna um processo espontâneo, ou não, são denominadas **ligações químicas**. Se analisarmos a composição dos dois reagentes envolvidos no exemplo de reação química escolhido, hidrogênio e oxigênio gasosos,

veremos que ambos se apresentam como entidades diatômicas estáveis, H_2 e O_2, denominadas **moléculas**, e não como átomos isolados H e O. Utilizando o mesmo critério de energia empregado até o momento, conclui-se que as moléculas de H_2O são estabilizadas em relação aos átomos isolados, devido exatamente às ligações químicas existentes entre os átomos que formam a nova molécula.

Agora, estamos em condições de responder à pergunta: o que é uma ligação química? Em rigor, segundo definição da IUPAC, *ligação química é qualquer interação entre dois átomos, ou grupos de átomos, que leve à formação de um agregado de menor energia, com composição diferente da dos átomos ou grupos iniciais*.

Uma vez respondida a pergunta sobre o que é uma ligação química, surgem imediatamente duas novas questões: como se formam as ligações químicas, através da interação entre os átomos que as constituem? Qual a origem da energia de estabilização proveniente da formação de uma ligação química? Essas são nossas novas tarefas!

3.1.1 Como se formam as ligações químicas a partir da interação entre os átomos que as constituem? Qual a origem da energia de estabilização proveniente da formação de uma ligação química?

A evolução histórica da explicação do conceito de ligação química passa por ideias como a Teoria das Afinidades Químicas, de Etiene François Geoffroy (1672-1731), e as combinações químicas associadas à natureza elétrica da matéria, propostas por Jon Jacob Berzelius (1779-1848), dentre outras. Os interessados podem obter maiores detalhes sobre a evolução histórica da ligação química nas referências indicadas ao final do capítulo.

Como visto no capítulo anterior, no final do século XIX e nas duas décadas iniciais do século XX, ocorreram grandes avanços nos modelos propostos para o átomo - verificação de sua natureza divisível, do próton e do elétron como seus constituintes, da proposição do modelo nuclear para o átomo, da descrição dos elétrons em termos probabilísticos pela teoria quântica, da associação de suas propriedades aos elétrons da camada de valência, dentre outros - que propiciaram também grandes modificações na interpretação da formação das ligações químicas.

O modelo empregado atualmente para explicar a ligação química envolve a interação dos elétrons das camadas de valência (última camada ocupada pelos elétrons de um átomo em seu estado fundamental de energia) dos átomos ou grupos de átomos que formam a ligação. Conforme o tipo de interação que acontece entre os elétrons das camadas de valência dos átomos que participam da formação da ligação química, e considerando a definição de ligação química empregada pela IUPAC, há quatro tipos diferentes de ligações químicas: **covalente**, **iônica**, **metálica** e **ligações fracas**. O último tipo, ligações fracas, é mais comumente conhecido como forças intermoleculares.

Antes de começarmos a analisar cada um desses tipos de ligações e as substâncias nas quais elas aparecem, precisamos tecer considerações sobre dois assuntos importantes: a Regra do Octeto e a formação da ligação associada à formação de pares de elétrons.

3.1.2 A regra do octeto, a formação de pares eletrônicos e a ligação química

A **Regra do Octeto** é extremamente útil e teve importante papel histórico no desenvolvimento do conceito de ligação química, na fase inicial de afirmação do modelo mais próximo do adotado atualmente. Historicamente, a Regra do Octeto foi antecedida pela Regra de Abegg[29], proposta em 1904 pelo químico alemão Richard Wilhelm Heinrich Abegg (1869-1910). A Regra de Abegg, somada à observação da época sobre a grande estabilidade dos gases nobres, a essa época já associada ao fato de as configurações eletrônicas de suas camadas de valência terem oito elétrons, levou os químicos Gilbert Newton Lewis (1875-1946) (LEWIS, 1916), Irving Langmuir (1881-1919) (LANGMUIR, 1919) e Linus Carl Pauling (1901-1994) (PAULING, 1960) a proporem a Regra do Octeto, para explicar a formação da ligação química.

Atualmente, a Regra do Octeto é um instrumento extremamente útil para a abordagem inicial do conceito de ligação química. Em termos simples, a Regra do Octeto pode ser assim enunciada: "*Um átomo de um elemento químico que não tem sua camada de valência completa com oito elétrons - o octeto - tende a completar o seu octeto através do compartilhamento, perda ou incorporação do número de elétrons necessários, durante a formação de ligações químicas com outros átomos*".

A aplicação da Regra do Octeto é mais facilmente ilustrada pelo uso dos **Diagramas de Pontos de Lewis**, em que os elétrons das camadas de valências dos átomos são representados por pontos, colocados aos pares. Dessa maneira, a formação de uma ligação química está associada à ideia do octeto e à formação de pares eletrônicos[30].

Consideremos o caso da interação do flúor, elemento do segundo período da Tabela Periódica, símbolo F e número atômico 9. A partir da posição desse elemento na Tabela Periódica, pode-se determinar que cada átomo de F tem 7 elétrons em sua camada de valência. O diagrama de Lewis que representa a camada de valência do átomo de flúor, com 6 de seus elétrons formando três pares e 1 elétron isolado, é representado a seguir.

[29] A Regra de Abegg postula que a diferença entre as valências máximas positiva e negativa de um elemento é frequentemente igual a 8. Valência, por sua vez, é definida como o número máximo de átomos univalentes (originalmente H ou Cl), que podem se combinar com um átomo do elemento que está sendo considerado.

[30] A associação da formação da ligação química a pares de elétrons pode ser posteriormente justificada pela descrição quântica do átomo, com seus quatro números quânticos, e o Princípio de Exclusão de Pauli, que prevê que dois elétrons de um átomo não podem ter os quatro números quânticos iguais.

Para que o átomo de F complete seu octeto, é necessário incorporar ou compartilhar um dos elétrons com outro átomo. Esse átomo pode ser outro átomo de flúor. Nesse caso, através da formação de uma ligação química entre eles, pelo compartilhamento de um par de elétrons, os octetos dos dois átomos são satisfeitos. Segundo a Regra do Octeto, ocorre a formação de uma ligação simples entre os dois átomos, dando origem à molécula estável F_2. Essa situação é verificada experimentalmente! A formação da molécula F_2, representada com o emprego de diagramas de Lewis, é esquematizada a seguir, onde se pode notar que, com o compartilhamento de um par eletrônico entre os átomos de F, os octetos dos dois átomos de flúor são satisfeitos.

Consideremos agora um outro exemplo, envolvendo a interação entre átomos de flúor e de carbono. O átomo de carbono, símbolo C, elemento do segundo período da Tabela Periódica, número atômico 6, tem 4 elétrons em sua camada de valência. Nenhum dos dois átomos possui isoladamente seus octetos completos! É necessário ao átomo de carbono compartilhar 4 elétrons da camada de valência, formando quatro ligações simples com 4 outros átomos. No caso da interação com átomos de flúor, segundo a Regra do Octeto, deverá acontecer a formação da molécula de CF_4, envolvendo 4 ligações simples C-F. Com a formação da molécula, os octetos do átomo de C e dos 4 átomos de F serão simultaneamente satisfeitos, e a molécula é prevista ser estável. Experimentalmente, constata-se a estabilidade da molécula CF_4, o que evidencia a plausibilidade da Regra do Octeto. O Diagrama de Lewis da molécula CF_4, formada a partir da interação entre os elétrons das camadas de valência de C e F, é representado a seguir:

Consideremos outros dois exemplos, agora acerca da interação entre átomos de carbono e oxigênio, ambos pertencendo ao segundo período da Tabela Periódica, com 4 e 6 elétrons em suas camadas de valência, respectivamente. Sabe-se que, pela interação entre átomos de carbono e oxigênio, duas moléculas estáveis diferentes podem ser formadas: CO e CO_2. Vamos analisar inicialmente a molécula de CO_2, através da aplicação da Regra do Octeto e do Diagrama de Lewis correspondente. A construção dos diagramas de Lewis por tentativa e erro, para este caso, não é tão simples, sendo mais conveniente o emprego de uma abordagem mais sistemá-

tica no procedimento. Vários outros procedimentos são possíveis nessa tarefa, além do aqui descrito[31]. Sugere-se a adoção do procedimento sistemático cujas etapas são apresentadas a seguir:

a) a partir da fórmula molecular da espécie CO_2, determine o número total de elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos que a formam:

   - elétrons na camada de valência de 1 átomo de C = 1 x 4 = 4

   - elétrons na camada de valência de 2 átomos de O = 2 x 6 = 12

   - total de elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos de CO_2 = 16

b) para a montagem do diagrama de Lewis, o átomo que é único, no caso o carbono, é colocado no centro do diagrama com os átomos de O ao redor, como esquematizado a seguir:

O C O

c) a seguir, os elétrons são colocados aos pares entre o átomo central de carbono e cada átomo de O periférico, como representado abaixo, em que cada par eletrônico correspondendo à formação de uma ligação simples C-O:

O .. C .. O

d) procedendo igualmente em relação a cada um dos átomos periféricos de O, distribua pares de elétrons ao redor de cada O, de modo que cada átomo complete seu octeto ou se aproxime o máximo possível do octeto. Obviamente, na distribuição de pares eletrônicos ao redor dos átomos de C e O, o número total de elétrons distribuídos está limitado a 16, pois é o total de elétrons disponíveis nas suas camadas de valência de 1 átomo de C e 2 átomos de O presentes na molécula. O diagrama de Lewis resultante neste ponto do procedimento é representado a seguir:

e) um balanço dos octetos de todos átomos da molécula mostra que, se os átomos de O periféricos tiveram seus octetos completados, o mesmo não aconteceu com o átomo central de C, que só tem 4 elétrons ao seu redor. Para completar seu octeto, o átomo de carbono necessita de mais 4 elétrons compartilhados, o que equivale à formação de mais duas ligações entre o átomo central de C e os dois átomos periféricos de O. O único diagrama de Lewis que atende simultaneamente a esses requisitos é o representado a seguir:

[31] Essa abordagem se mostra interessante particularmente por não utilizar o artifício da chamada "ligação dativa", comumente utilizado em livros didáticos de Química do Ensino Médio, que não possui respaldo teórico minimamente plausível.

A aplicação da Regra do Octeto prevê, com sucesso, a formação da molécula estável CO_2, com a formação de duas ligações duplas, com dois pares de elétrons compartilhados entre o átomo central de C e cada átomo de O periférico!

Analisemos agora a formação de outra molécula estável formada entre carbono e oxigênio, a molécula CO. Aplicando as etapas do procedimento anterior, temos:

a) Nº total de elétrons nas camadas de valência dos átomos que formam CO = 1 x 4 + 1 x 6 = 4 + 6 = 10 elétrons

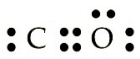
b) Diagrama de Lewis inicial:

C O

c) Par de elétrons inserido entre os átomos:

C ‥ O

d) Diagrama de Lewis com distribuição dos 8 elétrons restantes, ao redor dos átomos de C e O:



Nota: Observe que existe mais de uma forma diferente de distribuir os elétrons ao redor dos átomos de C e O. Uma delas é a representada aqui, com o octeto do O sendo completado, e o de C permanecendo incompleto. Poderia também ser escrita a forma alternativa, com o octeto de C completo, e o de O incompleto. Na etapa final, qualquer das duas formas levará ao mesmo resultado.

f) Rearranjo dos elétrons da fórmula de Lewis anterior, de modo a que C e O tenham seus octetos satisfeitos, resultando no diagrama de Lewis, que é representado a seguir:

g) O diagrama ou fórmula de Lewis que representa a estrutura eletrônica da molécula CO indica a formação de uma ligação tripla entre os átomos de C e O, o que é compatível com todas as propriedades experimentais conhecidas da molécula.

Argumentando

(Unirio-RJ) O dióxido de carbono (CO_2) é um gás essencial no globo terrestre. Sem a presença deste gás, o globo seria gelado e vazio. Porém, quando ele é inalado em concentração superior a 10%, pode levar o indivíduo à morte por asfixia. Esse gás apresenta em sua molécula um número de ligações covalentes igual a:

a) 4 b) 1 c) 2 d) 3 e) 0

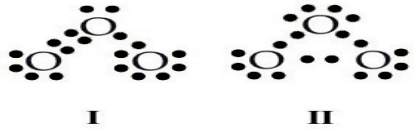
Resposta:
Conforme demonstrado anteriormente, os 16 elétrons de valência disponíveis serão distribuídos entre os átomos de C e O, de modo a compartilhar 4 pares de elétrons, ou seja, com a formação de 4 ligações covalentes. Portanto, a alternativa "a" é a correta.

Embora a aplicação da Regra do Octeto permita justificar a existência das duas moléculas, que se sabe existirem e serem espécies estáveis, um erro comum que se comete na sua aplicação é empregá-la como *o único meio de previsão das espécies que podem ser formadas em uma interação entre dois ou mais átomos*.

Para ilustrar esse aspecto, consideremos as moléculas que podem ser formadas a partir do elemento oxigênio. Uma das possibilidades de interação é com outro átomo de O, formando a molécula diatômica de O_2, originando uma ligação dupla entre os átomos de O, como representado no diagrama de Lewis:

Mais uma vez as previsões obtidas se verificam com a observação experimental da molécula estável de O_2.

O que a simples aplicação da Regra do Octeto não pode prever é a existência de uma outra molécula constituída pelo elemento oxigênio, a molécula de ozônio, fórmula molecular O_3. A aplicação dos procedimentos para a montagem dos diagramas de Lewis à molécula de O_3, com um total de 18 elétrons nas camadas de valência dos átomos que a formam, fornece duas alternativas viáveis, apresentadas a seguir:



I II

Nessas duas estruturas, a Regra do Octeto é obedecida, e todos os átomos de O têm seus octetos preenchidos. A simples aplicação da Regra do Octeto não

permite prever a existência de tais moléculas e, mais, não possibilita escolher dentre as duas fórmulas de Lewis possíveis, qual é a mais provável. A decisão sobre qual das duas fórmulas é a mais adequada para representar a molécula de O_3 só é possível com base nos dados experimentais. Por meio dos dados empíricos acerca das propriedades da molécula de ozônio, pode-se concluir que a fórmula de Lewis mais adequada é a da Estrutura I.

Vamos examinar agora um outro caso, envolvendo a interação entre um átomo de sódio e um átomo de cloro, com números atômicos 11 e 17, com 1 elétron e 7 elétrons em suas camadas de valência, respectivamente. O átomo de sódio tem um elétron a mais na sua camada de valência que o gás raro anterior, o neônio, número atômico 10. Por sua vez, o átomo de cloro tem um elétron a menos que o gás raro subsequente, o argônio, número atômico 18. A aplicação da Regra do Octeto permite prever, corretamente, que o processo mais viável capaz de satisfazer simultaneamente os octetos dos dois átomos pressupõe:

i) a **perda de um elétron** pelo átomo de Na, formando o íon Na^+, com configuração eletrônica do gás raro mais próximo, o neônio;

ii) a **incorporação do elétron** perdido pelo átomo de Na na camada de valência do átomo de Cl, formando o íon Cl^-, com configuração eletrônica da camada de valência do gás raro mais próximo, o argônio.

A esta altura da descrição da formação da ligação entre Na e Cl, é usual ouvir-se a explicação da formação do cloreto de sódio, fórmula mínima $Na^+ Cl^-$, como sendo consequência da "estabilidade dos octetos formados" nos íons Na^+ e Cl^-. Em uma seção posterior deste capítulo, será mostrado que a formação dos íons Na^+ e Cl^- a partir dos átomos neutros Na e Cl gasosos é um processo energeticamente desfavorecido. Não há, portanto, no presente caso, uma estabilidade global advinda apenas do preenchimento simultâneo dos dois octetos nas espécies Na^+ e Cl^-! Sabe-se que o composto NaCl sólido deve a sua estabilidade final às interações eletrostáticas existentes entre os íons Na^+ e Cl^- na estrutura tridimensional de íons de cargas opostas alternadas que formam o NaCl sólido. Parte da estrutura do NaCl sólido é representada na **Figura 1**.

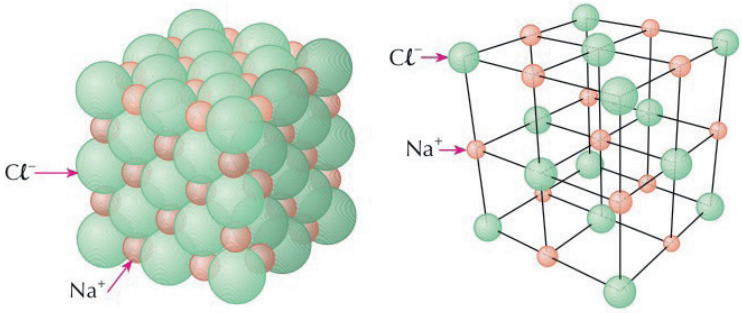


Figura 1. Representação do retículo cristalino do NaCl e com a indicação esquemática da geometria ideal assumida pelos íons (representação sem proporção, cores-fantasia)

Fonte: Domínio Público.

Nessa estrutura, cada íon Na^+ da estrutura do NaCl está rodeado por 6 íons Cl^-, afastados de uma mesma distância d, como representado na **Figura 1**. Do mesmo modo, cada íon Cl^- da estrutura do NaCl está rodeado de 6 íons Na^+, situados à mesma distância d do íon central. A repetição alternada desses arranjos ordenados de íons dá origem à estrutura do NaCl sólido. A energia global liberada nas interações eletrostáticas entre os íons Na^+ e Cl^- na estrutura tridimensional que forma o NaCl sólido é que torna o processo global energicamente favorável, e não apenas o fato de os octetos desses íons terem sido preenchidos! Detalhes sobre este assunto serão abordados em item subsequente, quando for discutida a ligação iônica.

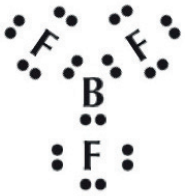
Como se vê pelos exemplos observados, embora a Regra do Octeto seja útil e importante para a introdução do conceito de ligação química, sua aplicação deve ser feita com cautela, reconhecendo os limites de uma descrição tão simplificada de um assunto complexo como a ligação química. A Regra do Octeto é útil para propor as estruturas eletrônicas mais prováveis dos átomos, ou íons, que interagem para a formação da ligação química, mas não deve ser usada como instrumento para propor a composição dos compostos que podem ser formados pela interação entre dois átomos (caso do O_2 e O_3, já discutidos, e assemelhados). A Regra do Octeto é útil também para determinar a composição mais provável dos íons que podem ser formados a partir dos átomos neutros em uma interação. No entanto, apenas a Regra do Octeto não é capaz de justificar o processo global de estabilização energética dos íons formados no processo, bem como a composição do produto final da interação.

Para os elementos do primeiro período, H e He, para os quais o número máximo de elétrons que pode ser atingido é dois, também não é possível atingir o octeto. Na formação da molécula H_2, a partir da interação entre dois átomos de H, cada um deles com um elétron na camada de valência, ocorre a formação de um par de elétrons compartilhado entre os dois átomos, completando assim, cada um deles,

a capacidade máxima de acomodar elétrons para um elemento do primeiro período. O único outro elemento do primeiro período é um gás raro, o hélio, símbolo He. Como o átomo de hélio já tem em sua camada de valência o número máximo de elétrons permitidos para um elemento do primeiro período, ele não forma ligação química.

H : H

Outro problema da Regra do Octeto é que ela funciona bem para os elementos do segundo período da Tabela Periódica, e mais especificamente para os compostos constituídos pelos átomos de C, N, O e os halogênios F, Cl, Br e I. Mesmo para os elementos do segundo período, para os quais a aplicação da Regra do Octeto é mais bem-sucedida, há exceções, como na formação da molécula estável BF_3. Nessa molécula, o elemento central B tem apenas 6 elétrons ao seu redor! Por ter menos elétrons que o octeto ao redor do átomo central da molécula, a molécula BF_3 é denominada **hipovalente**.



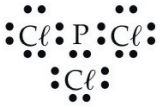
Para os elementos do terceiro período, há tanto moléculas que obedecem à regra do octeto como moléculas que ultrapassam o octeto. Exemplos típicos são os compostos formados pela interação de átomos de P e Cl. Na interação entre esses dois átomos, são encontradas as moléculas estáveis PCl_3 e PCl_5.

Na molécula PCl_3, tem-se o seguinte quadro:

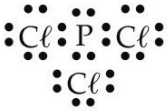
- Número de elétrons na camada de valência do átomo de P = 5.
- Número de elétrons na camada de valência de cada átomo de Cl = 7.
- Número total de elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos que formam a molécula PCl_3 = 1 x 5 + 3 x 7 = 5 + 21 = 26.
- Número de elétrons que são necessários para que o átomo central de P complete o octeto = 3.
- Número de elétrons necessários para que cada átomo de Cl complete o octeto = 1

Seguindo as regras anteriormente utilizadas para a montagem do Diagrama de Lewis da molécula PCl_3, temos que o átomo de P será o átomo central da espécie, com os três átomos de Cl periféricos se ligando a ele por um par de elétrons compartilhado entre o átomo central P e cada átomo de Cl periférico. Completando-se os octetos dos átomos de Cl periféricos, pela distribuição de pares de elétrons ao

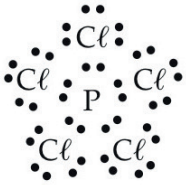
redor de cada um desses átomos, teremos o seguinte Diagrama de Lewis inicial para a molécula PCl_3:



A contagem dos elétrons distribuídos na fórmula de Lewis, montada até o momento, mostra que há um total de 24 elétrons, distribuídos ao redor dos átomos de P e Cl que formam a molécula PCl_3. Como o balanço inicial dos elétrons presentes nas camadas de valências desses átomos é igual a 26, a pergunta que surge é: a qual átomo da molécula serão atribuídos os 2 elétrons restantes? Como todos os átomos periféricos de Cl já têm seus octetos completos, a resposta é: os dois elétrons serão atribuídos ao átomo de P central, sob a forma de um par eletrônico isolado! O diagrama de Lewis completo da molécula PCl_3 é representado a seguir:



Na molécula PCl_5, o átomo central de P está rodeado por 5 átomos de Cl, com um total de 40 elétrons nas camadas de valência dos átomos que a formam (5 elétrons na camada de valência de P e 5x7=35 ao redor dos átomos de Cl). O Diagrama de Lewis completo da molécula PCl_5, montado pela aplicação das regras anteriormente apresentadas, é mostrado abaixo:



A análise do diagrama de Lewis evidencia que o átomo central de P forma 5 ligações simples com os átomos de Cl periféricos, estando rodeado por 10 elétrons, ao invés dos oito previstos pela Regra do Octeto. Por essa razão, moléculas desse tipo, em que o octeto do átomo central é excedido, são conhecidas como moléculas **hipervalentes**. Diz-se que ocorreu expansão da camada de valência do átomo central da molécula.

Para os elementos mais pesados, a partir do terceiro período da Tabela Periódica, observam-se tanto casos de formação de compostos que obedecem a Regra do Octeto como de muitos outros que não a obedecem, mas que são igualmente estáveis.

Uma pergunta que pode surgir agora, tendo em vista os problemas expostos com a aplicação da Regra do Octeto é: *se, aparentemente, na aplicação da Regra do Octeto, há mais compostos que violam a regra do que aqueles que a obedecem, por que estudar esse assunto?* A resposta envolve tanto a importância histórica da Regra do Octeto no desenvolvimento do conceito de ligação química como a simplicidade de sua aplicação ser um excelente meio de introduzir os princípios básicos sobre ligação química, sem incluir as complexidades dos modelos mais atuais, baseados na descrição probabilística da matéria. Posteriormente, com o aluno já dominando os aspectos básicos sobre a ligação química, torna-se mais fácil retomar e aprimorar seus conhecimentos sobre o assunto, à luz de abordagens mais recentes.

A aplicação da Regra do Octeto, assim como de outras regras e generalizações úteis no estudo de Ciências, deve ser feita com as devidas cautelas. Ao mesmo tempo em que se reconhece sua utilidade na introdução de um assunto novo, devido à sua simplicidade, devemos estar cientes dos seus limites de aplicação, decorrentes exatamente dessa mesma simplicidade. Procedendo com essa cautela, aproveitaremos todas as potencialidades da Regra do Octeto, evitando, ao mesmo tempo, problemas conceituais futuros, decorrentes da utilização da regra fora de seus limites!

Argumentando

(VUNESP) Considere as espécies químicas Br_2 e KBr. Dados os números de elétrons na camada de valência, K=1 e Br=7, explique, justificando, o tipo de ligação que ocorre entre os átomos de:

a) bromo, no Br_2
b) potássio e bromo, no KBr

Resposta:
Utilizando a Regra do Octeto, é possível perceber que é necessária a incorporação de apenas 1 elétron para que o átomo de Br complete o octeto, e a perda de 1 elétron, para que os átomos de K completem o octeto. Assim:

a) Os átomos de bromo irão compartilhar 1 par de elétrons, formando uma ligação covalente.

b) O átomo de K irá perder um elétron, formando o cátion K^+, enquanto o Br irá incorporar um elétron, formando o ânion Br^-. A união por meio da ligação iônica de vários desses íons irá dar origem ao retículo cristalino de KBr.

3.1.3 O uso de Diagramas de Lewis de uma molécula e a Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência

Uma vez montado o Diagrama de Lewis de uma molécula isolada, ele pode ser usado para propor a geometria molecular ao redor do átomo central da molécula. O procedimento é baseado na ideia intuitiva de que *os pares eletrônicos ao redor do átomo central de uma molécula, por envolverem cargas iguais que se repelem, tendem a se distanciar o máximo possível no espaço, minimizando assim as repulsões intereletrônicas*. Esta é a base do procedimento que permite propor a geometria provável para espécies moleculares, conhecido pelo nome de **Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência** (TRPECV ou VSEPR, da sigla em inglês).

Os pares de elétrons ao redor do átomo central que influem na determinação da geometria molecular provável, denominados **pares estereoativos** (do grego *stéreos* = volume; tridimensional), englobam **pares eletrônicos compartilhados** e **pares eletrônicos isolados**.

Considerando os objetivos desse material, iremos estudar apenas três arranjos espaciais diferentes, constituídos a partir de 2, 3 e 4 pares estereoativos, conforme mostrado na **Figura 2**. Para facilitar a visualização, pode-se empregar uma analogia envolvendo balões de borracha cheios de ar, os quais representam pares eletrônicos no espaço. Ao se unir 2, 3 e 4 balões cheios de ar pelos seus bicos, todos do mesmo tamanho, têm-se as 3 situações ilustradas na **Figura 2**. A primeira situação representa a geometria linear. A segunda situação representa a geometria triangular plana. Por fim, a terceira situação representa a geometria tetraédrica.

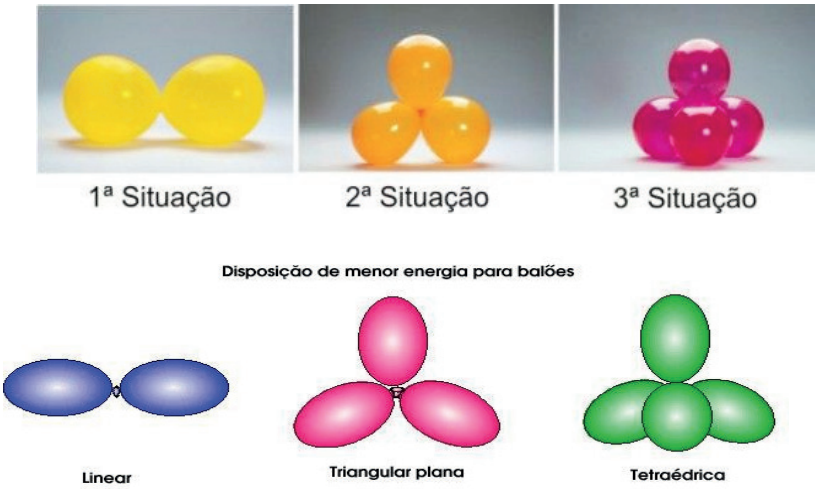


Figura 2. Foto de 2, 3 e 4 balões cheios de ar pelos seus bicos, todos do mesmo tamanho (acima) e representação das respectivas geometrias espaciais (sem escala)
Fonte: Domínio Público.

Vamos utilizar o Diagrama de Lewis, já montado anteriormente, para a molécula de CO_2, que tem **2 pares de elétrons estereoativos**[32] ao redor do átomo de C central. Como todos os pares estão compartilhados e não há pares eletrônicos isolados, a geometria do CO_2 é linear, conforme é ilustrado na **Figura 3**.

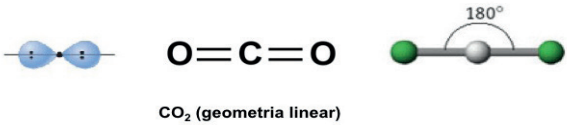


Figura 3. Representação da geometria molecular do CO_2 (cores-fantasia)
Fonte: Domínio Público.

Da mesma maneira, vamos usar o Diagrama de Lewis, já montado anteriormente, para a molécula de BF_3, que tem **3 pares de elétrons estereoativos** ao redor do átomo de B central. Como todos os pares estão compartilhados e não há pares eletrônicos isolados, a geometria do BF_3 é trigonal plana, como pode ser observado na **Figura 4**.

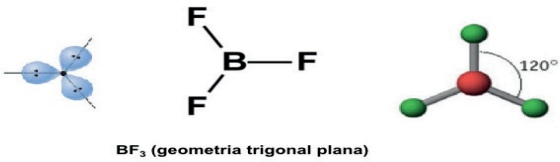


Figura 4. Representação da geometria molecular do BF_3 (cores-fantasia)
Fonte: Domínio Público.

Vamos empregar a fórmula de Lewis, já montada anteriormente para a molécula CF_4. O número de **pares de elétrons estereoativos** é igual a 4, sendo todos os pares eletrônicos compartilhados. A geometria ao redor do átomo central de C, que permite o máximo afastamento dos pares eletrônicos estereoativos, é a de um tetraedro, representado na **Figura 5**, que tem todos os ângulos F-C-F iguais a 109º28'. Como todos os pares eletrônicos são compartilhados, a geometria molecular é idêntica à geometria dos pares estereoativos, isto é, a molécula também apresenta **geometria tetraédrica**.

[32] Na molécula de CO_2, em rigor, há 4 pares de elétrons ao redor do átomo de C central, porém, como esses pares estão em uma ligação covalente dupla, cada um dos dois pares da ligação dupla se comporta como 1 par estereoativo.

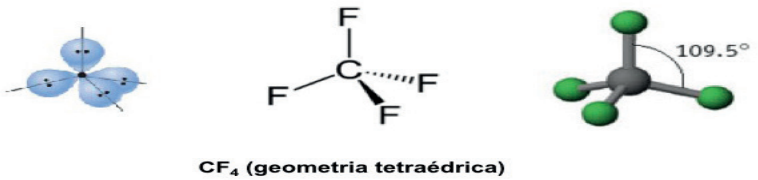
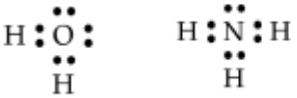


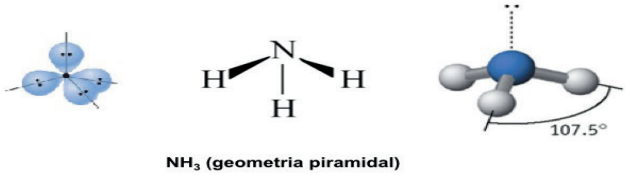
Figura 5. Representação da geometria molecular do CF_4 (cores-fantasia)
Fonte: Domínio Público.

Vamos estender agora a aplicação dos princípios da TRPECV para a as moléculas de fórmulas NH_3 e H_2O. Aplicando-se os procedimentos já detalhados, podemos montar os diagramas de Lewis para as duas moléculas NH_3 e H_2O, mostrados a seguir:

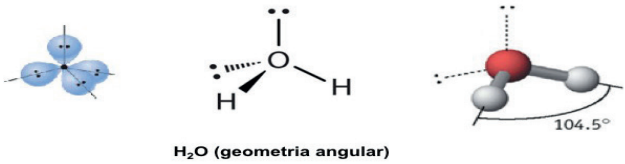


As duas moléculas contêm 4 **pares estereoativos**, como o CF_4. Por isso, como todas as três moléculas têm 4 pares de elétrons estereoativos ao redor do átomo central de cada uma delas, os pares eletrônicos estereoativos têm a geometria de um tetraedro. No entanto, como só a molécula CF_4 apresenta todos os pares eletrônicos compartilhados, apenas para ela a geometria molecular é coincidente com a geometria dos pares eletrônicos, ou seja, sua geometria molecular ao redor do átomo de C central também é tetraédrica. Uma vez que as duas outras moléculas também trazem **pares de elétrons isolados**, a geometria molecular de cada uma delas será diferente da geometria tetraédrica determinada pela presença de 4 pares eletrônicos estereoativos. Isso ocorre porque a direção ocupada por um par de elétrons isolados ao redor do átomo central de uma dessas moléculas não corresponde a uma direção de ligação. Obviamente, nesses casos, *as geometrias moleculares e dos pares estereoativos serão diferentes*, embora a primeira geometria seja derivada desta última.

As geometrias moleculares das moléculas de NH_3 e H_2O são mostradas na **Figura 6**, apresentando seus pares isolados e compartilhados.



NH_3 (geometria piramidal)



H_2O (geometria angular)

Figura 6. Representação da geometria molecular de NH_3 e H_2O (cores-fantasia)

Fonte: Domínio Público.

Prevê-se que os pares isolados exerçam efeito de repulsão sobre os pares compartilhados, pois ocupam maiores volumes no espaço que os pares compartilhados. Com isso, os ângulos da ligação H-N-H devem ser menores que os ângulos das ligações H-O-H e ambos devem ser menores do que 109º28'. Experimentalmente, esses ângulos foram determinados e são iguais a 107º e 104º5', confirmando a ordem prevista para esses ângulos, pelo efeito de repulsão de 1 e 2 pares isolados existentes ao redor dos átomos centrais de N e O presentes nas moléculas NH_3 e H_2O, respectivamente.

ARGUMENTANDO

(Fuvest) Os desenhos são representações de moléculas em que se procura manter proporções corretas entre raios atômicos e distâncias internucleares.

Os desenhos podem representar, respectivamente, moléculas de:

a) oxigênio, água e metano.
b) cloreto de hidrogênio, amônia e água.
c) monóxido de carbono, dióxido de carbono e ozônio.
d) cloreto de hidrogênio, dióxido de carbono e amônia.
e) monóxido de carbono, oxigênio e ozônio.

Os desenhos representam, respectivamente, as geometrias linear (diatômica), linear (triatômica) e piramidal (tetratômica). Portanto, a alternativa "d" é a única que contém as moléculas que apresentam essas geometrias, na ordem apresentada.

3.2 LIGAÇÃO COVALENTE EM ESPÉCIES ISOLADAS – ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS EM TERMOS ENERGÉTICOS

Quando os elétrons das camadas de valência de dois átomos interagem, formando um ou mais pares de elétrons compartilhados pelos dois átomos, tem-se a formação de ligação(ões) covalente(s). O produto dessa interação tem menor energia que os átomos isolados, constituindo uma molécula. *Uma molécula é uma entidade estabilizada em relação aos átomos que a formam, tendo composição definida e existência como entidade independente.*

Algumas questões envolvendo a formação da ligação covalente e de moléculas surgem de imediato. A mais comum delas está relacionada à origem da estabilização da molécula formada em relação aos átomos isolados que existiam antes da formação da molécula. A resposta está no fato de que, antes da formação da ligação, os elétrons da camada de valência de um dado átomo sofrem atração apenas de seu próprio núcleo. Ao se formar a ligação química e, consequentemente, a molécula, os elétrons da camada de valência de cada um dos átomos sofrem a atração simultânea dos núcleos dos átomos que constituem a ligação, resultando na estabilização global da espécie formada em relação aos átomos isolados.

O processo pode ser mais bem compreendido se considerarmos o caso de formação da molécula H_2, a partir da interação entre dois átomos de H isolados, denominados H_a e H_b, cada um com um elétron em sua camada de valência, e_a e e_b, respectivamente. Imaginemos uma situação inicial na qual a distância que separa

os núcleos dos átomos é muito grande. Nessas condições, o elétron do átomo "a" só sofre interação com o núcleo do átomo "a", enquanto o elétron "b" apenas a interação com o núcleo do átomo "b". A energia total do sistema, nessas condições, é tomada arbitrariamente como zero, constituído pelos dois átomos de H, seus núcleos positivos separados por uma distância infinitamente grande e os elétrons próprios de cada átomo associados apenas ao núcleo do átomo de origem. Imaginemos agora uma situação em que os núcleos dos dois átomos de H são gradativamente aproximados. Nessas condições, o elétron e_a, que inicialmente somente interagia com o núcleo H_a, agora interage simultaneamente com os núcleos dos átomos H_a e H_b. Essa interação leva a uma estabilização maior que o elétron tinha, no átomo H_a isolado. Situação semelhante ocorre em relação ao elétron e_b, que inicialmente só interagia com o núcleo do átomo H_b. A situação descrita encontra-se esquematizada na **Figura 7**.

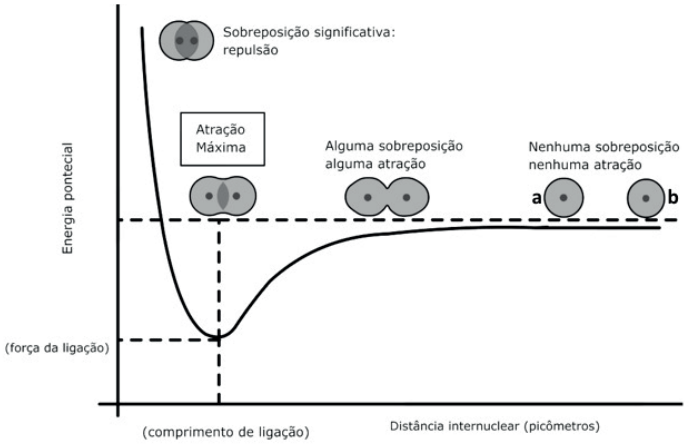


Figura 7. Esquema da variação de energia total do sistema de interação de dois átomos de hidrogênio (cores-fantasia)

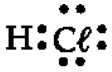
Fonte: Elaborada pelos autores.

À medida que a distância núcleo-núcleo é diminuída, seria esperado que a estabilização devido à atração de cada elétron pelos dois núcleos simultaneamente aumentasse cada vez mais. No entanto, isso não acontece, porque, quando a distância de separação entre os núcleos dos átomos H_a e H_b, se torna muito pequena, as repulsões núcleo-núcleo e elétron-elétron aumentam rapidamente. O que ocorre é que se estabelece um equilíbrio entre a estabilização, em função da formação da ligação química e das repulsões núcleo-núcleo e elétron-elétron, com o sistema atingindo uma condição em que se tem a máxima atração e a mínima repulsão. A situação global pode ser representada em um gráfico de Energia do sistema versus a distância d de separação núcleo-núcleo, conforme a **Figura 7**.

O ponto de mínimo da curva resultante corresponde à formação da ligação química H-H na molécula H_2, com distância de separação (comprimento de ligação) igual a 74 picômetros (1 picômetro = 10^{-12} m) e energia de estabilização (força da ligação) de 436 $kJmol^{-1}$ em relação aos átomos de H isolados.

Como os dois átomos da molécula são iguais, suas tendências em atrair o par de elétrons compartilhado na ligação também são iguais. Diz-se que os átomos têm a mesma eletronegatividade, definida como a capacidade de um átomo em atrair os elétrons da ligação em sua direção. Desse modo, o par eletrônico compartilhado pelos dois átomos idênticos está igualmente distribuído na ligação química, originando o que se conhece como **ligação covalente apolar**.

Quando se tem uma ligação covalente constituída por dois átomos diferentes, com diferentes eletronegatividades, o par eletrônico compartilhado estará mais deslocado em direção ao átomo mais eletronegativo, formando uma **ligação covalente polar**. Um exemplo típico de molécula desse tipo é representado pela substância HCl, na qual os átomos de H e Cl, com 1 e 7 elétrons em suas camadas de valência, respectivamente, originam uma ligação covalente simples, cujo Diagrama de Lewis é representado a seguir.



Por ser o átomo de Cl bem mais eletronegativo que o átomo de H, o par eletrônico estará mais deslocado para o lado do átomo de Cl. Como consequência desse deslocamento, o átomo de Cl terá uma fração de carga negativa ao seu redor (δ^-). Como essa carga parcial foi formada pelo afastamento do par eletrônico das proximidades do átomo de H, o átomo de H ficará com uma carga parcial positiva (δ^+). Nas ligações polares, tem-se a formação de um vetor momento dipolar ou momento dipolar (m), o qual indica a direção, o sentido e a intensidade da polarização da ligação. Essa situação é representada na **Figura 8**.

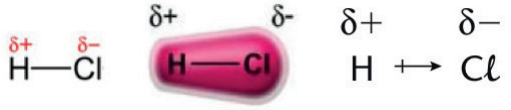


Figura 8. Representação das cargas parciais (fração de carga) na molécula de HCl, sua densidade eletrônica e o momento dipolar (cores-fantasia)
Fonte: Domínio público.

Vale ressaltar a diferença entre dois conceitos que geralmente são confundidos pelos estudantes: a **polaridade de uma ligação covalente** e a **polaridade de uma molécula**.

A polaridade da ligação covalente se refere estritamente à polarização da ligação resultante da diferença de eletronegatividade entre dois átomos que estão compartilhando determinado par de elétrons. Nos exemplos anteriores, a ligação covalente entre os átomos de hidrogênio na molécula de H_2 é classificada como apolar, enquanto a ligação covalente entre os átomos de hidrogênio e de cloro na molécula de HCl é classificada como polar.

Por sua vez, a polaridade de uma molécula se refere à existência de momento dipolar resultante (μ_R) ou não. As moléculas com momento dipolar resultante diferente de zero são classificadas como polares, ao passo que as moléculas com momento dipolar resultante igual a zero (momento dipolar nulo) são classificadas como apolares.

Na **Figura 9**, focalizam-se alguns exemplos de moléculas polares e moléculas apolares, a partir da análise dos respectivos momentos dipolares resultantes.

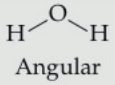
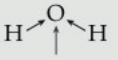
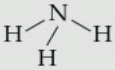
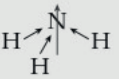
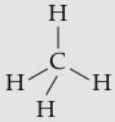
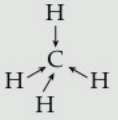
Geometria	Momento dipolar resultante		Molécula
H—H Linear	H—H	$\vec{\mu}_R = \vec{0}$	Apolar
H—F Linear	$H \rightarrow F$	$\vec{\mu}_R \neq \vec{0}$	Polar
O=C=O Linear	$O \leftarrow C \rightarrow O$	$\vec{\mu}_R = \vec{0}$ Vetores se cancelam	Apolar
H—C≡N Linear	$H \rightarrow C \rightarrow N$	$\vec{\mu}_R \neq \vec{0}$ **Vetores *não* se cancelam**	Polar
 Angular		$\vec{\mu}_R \neq \vec{0}$ **Vetores *não* se cancelam**	Polar
 Piramidal		$\vec{\mu}_R \neq \vec{0}$ **Vetores *não* se cancelam**	Polar
 Tetraédrica		$\vec{\mu}_R = \vec{0}$ Vetores se cancelam	Apolar

Figura 9. Representação das geometrias de algumas moléculas e dos respectivos momentos dipolares resultantes
Fonte: PERUZZO; CANTO, 2006, p. 174.

Quando a diferença das eletronegatividades dos átomos que formam uma ligação é grande, maior que 2,4 na escala de eletronegatividade de Pauling[33], o par eletrônico é totalmente deslocado para o lado do átomo mais eletronegativo. Nessas condições, um elétron é transferido do átomo menos eletronegativo para o mais eletronegativo. O átomo mais eletronegativo se transforma em um ânion, e o menos eletronegativo, em um cátion, de maneira que a interação entre os íons acontece através da formação de uma **ligação iônica**. Um exemplo representativo desse tipo de interação ocorre no cloreto de sódio, de fórmula mínima NaCl, o qual será objeto de análise na próxima seção.

3.3 Ligação Iônica e Sólidos Iônicos

Como já visto anteriormente, a aplicação da Regra do Octeto para descrever a interação entre os átomos de Na e Cl no estado gasoso, inicialmente neutros, prevê corretamente a formação do cátion Na^+ e do ânion Cl^-. O processo envolve a transferência de um elétron da camada de valência do átomo de Na para a do átomo de Cl, com os dois íons formados tendo seus octetos completos. Examinando as etapas do processo de formação dos íons, a partir dos átomos neutros em termos energéticos, temos as seguintes energias envolvidas:

$$Na(g) + \text{Energia de ionização(EI)} \rightarrow Na^+(g) + e^- \qquad EI = + 495{,}8\ kJ.mol^{-1}$$

$$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g) + \text{Afinidade eletrônica(AE)} \qquad AE = - 328{,}8\ kJ.mol^{-1}$$

Somando as duas etapas, obtém-se a energia global do processo de formação dos dois íons na fase gasosa, a partir dos átomos neutros no estado gasoso, e a variação total de energia que acompanha a formação de um mol de cada um dos dois íons:

$$Na(g) + Cl(g) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g) \quad \Delta E = + 167\ kJ.mol^{-1}$$

Em função desse resultado, vê-se que a formação dos octetos, por si só, não leva à estabilização dos íons, havendo o consumo de energia. Então, o que explica a formação da ligação iônica entre Na^+ e Cl^-? A resposta está na interação eletrostática existente entre os dois íons de cargas opostas, que torna o processo global energeticamente favorecido.

$$Na(g) + Cl(g) \rightarrow Na^+Cl^-(s)$$

[33] Baseando-se em medidas experimentais, o cientista Linus Pauling criou uma escala de eletronegatividade para os elementos da tabela periódica (os valores da escala de Pauling não têm unidades). Para mais informações, ver: PAULING, L. The nature of the Chemical Bon. 3. ed. Oxford: Oxford University Press, 1960.

Supondo que aconteça a formação de um mol de pares iônicos Na^+Cl^-, a partir das equações básicas da Eletrostática, pode-se calcular que a formação desses pares iônicos estabilizaria o sistema em relação aos íons isolados, o que já tornaria o processo global energeticamente favorável. No entanto, como o sistema pode atingir maior estabilização pela formação do NaCl sólido, a estrutura estável encontrada para o composto é a de um **retículo tridimensional**, no qual íons Na^+ e íons Cl^- se alternam na estrutura, ocupando pontos do retículo, conforme já verificado na **Figura 1**.

As interações de atração e repulsão eletrostáticas existentes entre os íons que formam a estrutura do NaCl estabilizam o retículo, sendo despendidos 787 kJ. mol^{-1}, no processo de formação de 1 mol de NaCl sólido, a partir de 1 mol de cada um dos íons no estado gasoso. Essa estabilização adicional torna o processo global de formação do NaCl(s) energeticamente favorável. Como as formas estáveis sob as quais o sódio e o cloro se apresentam nas condições ambiente (temperatura de 20 ºC e pressão de 1 atmosfera) são Na metálico sólido e Cl_2 gasoso, o processo global de formação do NaCl sólido pode ser representado pela equação:

$$Na(s) + ½\ Cl_2(g) \rightarrow Na(g) + Cl(g) \rightarrow Na^+Cl^-(s) + \text{energia}$$

Como se vê, a aplicação da Regra do Octeto prevê corretamente os íons mais prováveis que serão formados a partir dos átomos neutros, mas mostra também que não há uma estabilidade intrínseca. O processo global de formação de NaCl sólido é viabilizado energeticamente principalmente pela **estabilidade fornecida pelas interações entre íons de cargas opostas**, presentes no **retículo cristalino** que forma a estrutura do sólido.

De tudo o que foi exposto até o momento, conclui-se que a estrutura do NaCl sólido envolve um retículo tridimensional, em que um número muito grande de íons positivos e negativos se alternam na ocupação dos pontos desse retículo, havendo número igual de íons positivos e negativos na estrutura, de modo a manter a neutralidade elétrica do sólido. Nessa situação, pode-se concluir que não existe a entidade isolada "NaCl"! O que significa, então, a fórmula NaCl? Ela representa a fórmula mínima da substância cloreto de sódio no estado sólido, indicando que há um número igual de íons Na^+ e Cl^- na estrutura do sólido, de maneira a manter sua **eletroneutralidade**. Em rigor, a fórmula do cloreto de sódio deveria ser escrita como $(Na^+Cl^-)_n$, onde n é um número muito grande. Por simplicidade, a fórmula é escrita apenas como NaCl, mas seu real significado deve ser bem assimilado pelo estudante, a fim de não confundir com a representação de uma molécula.

3.3.1 A validação do modelo de ligação iônica

Conforme discutimos no primeiro capítulo, a validação de um modelo proposto para explicar um fenômeno observado na natureza é feita por meio da capacidade explicativa de propriedades empíricas macroscópicas pelos princípios básicos constantes no modelo. Além disso, o modelo deve ser também capaz de prever e explicar novas observações experimentais ainda não conhecidas, na época em que foi inicialmente proposto.

Dentre as várias propriedades dos compostos iônicos, algumas se destacam por serem comuns a todos:

i) são sólidos com pontos de fusão relativamente elevados;

ii) são isolantes elétricos no estado sólido, mas bons condutores de eletricidade, quando em solução aquosa ou no estado fundido.

Vamos agora analisar as propriedades observadas para um sólido iônico típico, como o NaCl, frente aos princípios básicos envolvidos no modelo de ligação iônica. O NaCl tem ponto de fusão de 880ºC, é isolante elétrico quando no estado sólido e bom condutor de eletricidade, em solução aquosa e no estado fundido.

O elevado ponto de fusão observado para o NaCl pode ser facilmente explicado pelo modelo de estrutura e ligação proposto, uma vez que a fusão do sólido pressupõe separação dos íons que formam a estrutura, exigindo o fornecimento de energia elevada para romper as interações que estabilizam a estrutura do sólido. Essa energia é fornecida pelo aquecimento do sólido, justificando as elevadas temperaturas de fusão percebidas para esse tipo de sólido.

Como nos é ensinado pela Física, para que um sólido ou líquido conduza corrente elétrica, quando colocado entre os terminais de um circuito elétrico externo (pilha, bateria, rede elétrica), é necessária a existência de condutores de carga elétrica nesse sólido ou líquido. Os condutores de cargas podem ser elétrons ou íons livres, presentes no sólido ou líquido cujas propriedades de condutividade elétrica estão sendo estudadas. Como ressaltado anteriormente, todos os sólidos iônicos, dentre eles o NaCl, não conduzem corrente elétrica, quando no estado sólido. Por que isso ocorre, uma vez que o modelo de formação de sólido iônico propõe a existência de íons positivos e negativos na sua estrutura, que, em princípio, deveriam possibilitar a condução da corrente elétrica através do sólido? A resposta é que os íons presentes no sólido estão fortemente estabilizados em suas posições na estrutura pelas interações eletrostáticas, não estando livres para conduzir a corrente elétrica entre os terminais do circuito elétrico. Quando o sólido é dissolvido em água à temperatura ambiente, ou fundido por seu aquecimento até a temperatura de fusão, a estrutura tridimensional é rompida e os íons liberados das posições fixas, as quais ocupavam no retículo, ficam livres para conduzir a corrente elétrica entre os terminais do circuito elétrico

externo. O modelo prevê que tanto uma solução aquosa de NaCl como o sólido fundido devem conduzir eletricidade, como realmente é observado experimentalmente!

Uma pergunta que geralmente surge a esta altura é: como a água consegue provocar o rompimento da estrutura do NaCl sólido, praticamente à temperatura ambiente, e liberar seus íons em solução, processo que por fusão só é conseguido por aquecimento do sólido em temperaturas elevadas?

Considerando que, em ambos os casos. está envolvida a ruptura da estrutura tridimensional dos íons que constituem o sólido, os dois processos precisam ser analisados sobre o que ocorre em nível submicroscópico e sob o ponto de vista energético.

No caso da fusão de um mol do NaCl sólido está pressuposta a quebra das ligações entre os íons no retículo cristalino, dando origem a um mol de íons Na^+ e um mol de íons Cl^- livres. Por isso, há a necessidade de grande aquecimento, a fim de fornecer energia suficiente para a quebra do retículo e, de fato, a temperatura de fusão do cloreto de sódio é de 801°C.

No caso da interação de um mol do NaCl sólido com volume de água suficiente para dissolvê-lo totalmente, a quebra das ligações iônicas no retículo, com a consequente liberação dos íons, acontece à temperatura ambiente por duas razões: 1) as moléculas de água interagem com os íons da superfície do sólido, reduzindo a força eletrostática a aproximadamente 1/80 das interações eletrostáticas existentes entre os mesmos íons no sólido e 2) os íons liberados da estrutura do sólido iônico são rodeados por moléculas de água, um processo conhecido por solvatação, que estabiliza os íons solvatados, o que torna o processo global de solubilização do sólido iônico energeticamente favorável. Veja o esquema mostrado na **Figura 10**.

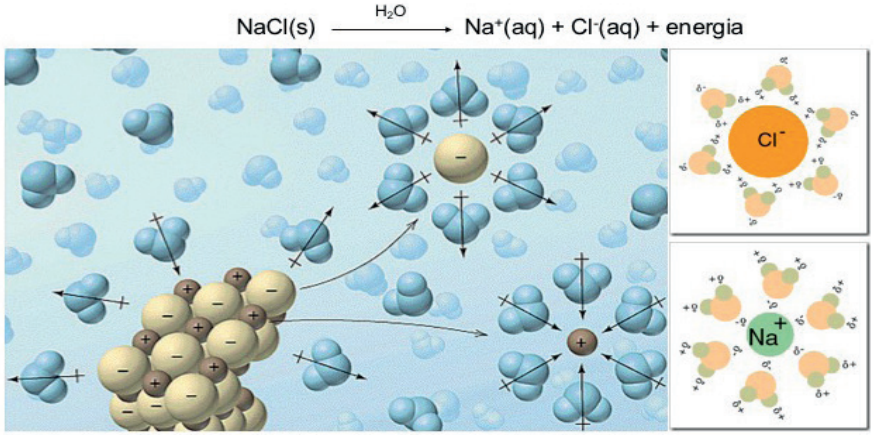


Figura 10. Representação esquemática do processo de dissolução aquosa do NaCl e detalhe do processo de solvatação dos íons sódio e cloreto (representações sem escala e cores-fantasia)
Fonte: Elaborada pelos autores.

Embora a maioria dos livros didáticos de ensino médio cite a solubilidade dos sólidos iônicos em água como uma propriedade geral desse tipo de composto, isso nem sempre corresponde à realidade. Apesar de muitos compostos iônicos serem bastante solúveis em água – como, por exemplo, NaCl, LiCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, dentre outros - há também muitos compostos iônicos que são pouco solúveis em água – como, por exemplo, CaO, $CaSO_4$, AgCl, $BaSO_4$. Se considerarmos o mecanismo do processo de solubilização já apresentado, o processo somente será espontâneo se houver um ganho de energia no processo de solubilização, o que só ocorrerá se a soma das energias que seriam liberadas pela solvatação dos cátions e ânions livres em solução for maior que a energia gasta para romper o retículo cristalino do sólido inicial. Dessa forma, o balanço energético do processo global envolvido na solubilização pode explicar por que nem todo sólido iônico é solúvel em água. Como visto, a despeito de um grande número de compostos iônicos serem solúveis em água, há igualmente um número razoável deles que não são solúveis ou são muito pouco solúveis. Por essas razões, aqui evitamos apontar essa propriedade como característica geral associada a todos os sólidos iônicos.

3.4 Considerações sobre a ligação química em substâncias no estado sólido

Prosseguindo as discussões e retornando ao caso já estudado da ligação iônica e dos compostos iônicos, vimos que, na formação do NaCl sólido, não existe a unidade isolada NaCl estável. Vimos ainda que a estabilização do NaCl sólido é decorrente principalmente das interações eletrostáticas existentes no retículo tridimensional formado pelos íons Na^+ e Cl^-, conforme ilustrado na **Figura 1**. Nesse retículo, os íons Na^+ e Cl^-, cada um deles rodeado por 6 íons de cargas opostas, se alternam na estrutura, e essa repetição dá origem ao NaCl sólido. Essa estrutura submicroscópica tridimensional, altamente ordenada, caracteriza a estrutura interna do que conhecemos como um **sólido cristalino**[34]. Embora não seja possível visualizar a estrutura interna de um sólido cristalino, todas as propriedades conhecidas sobre eles podem ser racionalizadas por meio de modelos teóricos.

Com base em estruturas tridimensionais semelhantes à estudada até o momento, variando-se o tipo dos ocupantes dos pontos da estrutura e a natureza das interações com os vizinhos, são conhecidos **4 tipos de ligações químicas no estado sólido**, as quais dão origem a 4 diferentes tipos de compostos:

[34] Embora usualmente se denomine sólido a todo corpo que tenha forma e volume definidos, o significado de sólido cristalino, em Física e Química, refere-se a uma substância cuja estrutura submicroscópica interna de grande distância é altamente ordenada, como é o caso, por exemplo, de um sólido iônico. Assim, um objeto de vidro, mesmo com forma e volumes definidos, não é um sólido cristalino, pois sua estrutura interna submicroscópica não tem a estrutura tridimensional ordenada de grande distância, típica desse tipo de sólido. O vidro é um exemplo de um sólido amorfo, no qual amorfo significa que não apresenta a estrutura interna ordenada de um sólido cristalino.

1. **Ligação Iônica e Sólido Iônico**: os pontos do retículo são ocupados por íons de cargas opostas, de modo a se alternarem na estrutura, como já visto anteriormente. A estrutura resultante é estabilizada pelas interações eletrostáticas de atração e repulsão existentes, que resultam na estabilização energética de sua estrutura, formando um sólido iônico estável. A energia de estabilização envolvida na formação de compostos iônicos, a partir dos átomos neutros, com íons de carga +1 e -1, está na faixa entre 400 e 500 $kJ.mol^{-1}$. Exemplo típico desse tipo de ligação e de composto é o do NaCl. Além dele, temos um número grande de compostos que se enquadra nessa categoria, como $CaSO_4$, CaF_2, LiF etc.

2. **Ligação Metálica e Sólido Metálico**: os pontos da estrutura tridimensional são todos ocupados pelos "caroços" dos átomos do metal (os quais compreendem o núcleo do átomo e os elétrons de todas as camadas fechadas, exceto os da camada de valência do átomo). Os elétrons das camadas de valência de todos os átomos cujos "caroços" ocupam os pontos da estrutura formam um "mar de elétrons" compartilhado por todos os átomos da estrutura. As interações existentes entre os "caroços" que constituem o retículo e o "mar de elétrons" estabilizam a estrutura, sendo a interação conhecida como ligação metálica. Exemplos típicos dessa categoria são o ferro, o cobre, o alumínio, dentre outros.

3. **Ligação Covalente Estendida e Sólidos Covalentes**: nessa estrutura, cada ponto do retículo é ocupado por um átomo neutro, que se liga através de ligações covalentes com os átomos vizinhos do retículo, através dos elétrons em sua camada de valência. A estabilidade desse tipo de estrutura tridimensional e suas propriedades são decorrentes das interações covalentes existentes na estrutura como um todo, não havendo a formação de entidade isolada. Exemplos típicos dessa categoria são o diamante e o silício metálico.

4. **Ligações Intermoleculares e Sólidos Moleculares**: as ligações intermoleculares, mais usualmente conhecidas como Forças Intermoleculares (ou Forças Fracas), são forças existentes entre entidades isoladas estáveis, ao formar os sólidos correspondentes. Os pontos da estrutura tridimensional do retículo do sólido são ocupados por entidades estáveis isoladas (átomos de gases nobre ou moléculas), e a interação entre essas entidades acontece por *Forças de van der Waals*. Como exemplo desse tipo de interação e de estabilização, podemos citar a substância água no estado sólido, formando o gelo.

Os quatro tipos de ligações químicas e os quatro tipos de sólidos formados podem ser representados pelo chamado **Tetraedro de Ligação de Laing** (LAING, 1993), representado na **Figura 11**.

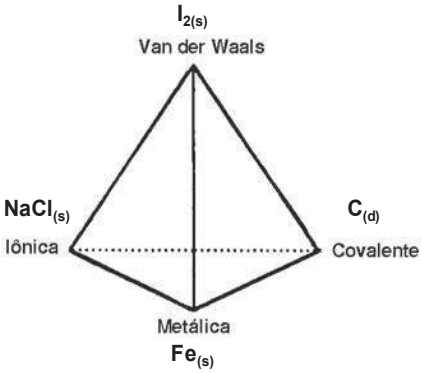


Figura 11. Representação do Tetraedro de Ligação de Laing
Fonte: Wikipedia.

Nessa representação, cada vértice do tetraedro corresponde a um tipo de ligação e, em cada um deles, está colocado um exemplo representativo de cada tipo de sólido estabilizado por essa espécie de interação específica. Muitas substâncias ocupam posições intermediárias entre dois vértices do tetraedro, em uma aresta, significando que suas ligações são intermediárias entre as representadas pelos dois vértices do tetraedro.

Como já discutimos e detalhamos as características das ligações e dos sólidos iônicos, a seguir, com base no modelo de estrutura tridimensional altamente organizada, vamos abordar as características principais dos outros três tipos de ligação química e os respectivos sólidos representativos de cada caso.

3.5 Ligação Metálica e Sólidos Metálicos

Para o caso da ligação metálica e os metais, vamos inverter o procedimento adotado no caso da ligação e sólidos iônicos. Primeiramente, serão feitas as observações experimentais sobre as propriedades gerais dos metais e, depois, será proposto um modelo submicroscópico capaz de explicar essas propriedades.

Os metais apresentam as seguintes características gerais:

i) são sólidos à temperatura ambiente;

ii) são maleáveis, isto é, são capazes de formar lâminas delgadas, sem que se rompam;

iii) são dúcteis, ou seja, têm a capacidade de poderem formar fios sob tração, sem se romperem;

iv) suas superfícies, quando recentemente expostas, exibem brilho prateado, conhecido como "brilho metálico";

v) têm pontos de fusão elevados;

vi) apresentam altas condutividades elétrica e térmica.

Importante destacar que, embora essas sejam as propriedades normalmente esperadas para os metais, há várias exceções. Por exemplo, o mercúrio é um metal líquido à temperatura ambiente; o ferro, o cobre e o tungstênio apresentam pontos de fusão elevados (1538ºC, 1085ºC e 3422ºC, respectivamente), mas o gálio, o sódio e o potássio, por exemplo, têm pontos de fusão baixos (30ºC, 98ºC e 64ºC, respectivamente); os brilhos apresentados pelas superfícies de alguns metais, como o ouro e cobre, são coloridos. Independentemente dessas diferenças, todos os metais possuem duas características comuns: todos apresentam elevadas condutividades elétrica e térmica.

A teoria capaz de explicar a maior parte das propriedades dos metais foi proposta inicialmente pelo físico alemão Paul Karl Ludwig Drude (1863-1906), em 1900, em uma época que antecedeu a proposição do modelo atômico quântico adotado atualmente, conforme estudado no capítulo anterior. Embora não com o mesmo significado, atualmente, um modelo semelhante ao proposto por Drude pode ser utilizado para explicar a maior parte das características da formação da ligação metálica e dos sólidos metálicos.

No modelo proposto para explicar as propriedades da ligação metálica e a formação dos metais, os pontos do retículo todos são ocupados pelos "caroços" dos átomos que formam o metal. O "caroço" do átomo é composto pelo seu núcleo e todos os elétrons de suas camadas cheias com estruturas semelhantes às do gás raro do período anterior da Tabela Periódica. Os elétrons da camada de valência de cada átomo, por sua vez, constituem o "mar de elétrons". O "mar de elétrons" interage com toda a estrutura tridimensional formada pelos "caroços" positivos, em uma interação não localizada. Dessa interação resulta a estabilização da estrutura. Os sólidos formados por esse tipo de interação são os metais, conforme ilustrado na **Figura 12**.

Como decorrência da interação deslocalizada dos elétrons do "mar de elétrons" com os "caroços" positivos que formam a estrutura do sólido metálico, as energias de estabilização da estrutura de metais típicos se situam na faixa de 10^2 - 10^3 $kJ.mol^{-1}$, em relação aos átomos isolados dos quais se originaram.

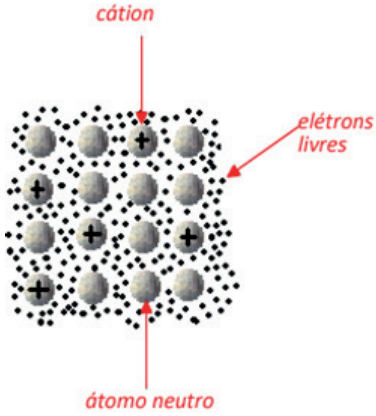


Figura 12. Representação do Modelo do mar de elétrons para uma seção transversal de determinado metal (esquema sem escala e cores-fantasia)
Fonte: Wikipedia.

O assunto pode ser tornado mais claro, se analisarmos dois casos concretos. Consideremos como primeiro exemplo a formação do sódio metálico, a partir da interação de átomos de sódio. O átomo de sódio, símbolo Na e número atômico 11, é um elemento do terceiro período com um elétron na camada de valência. Seu "caroço" é formado por seu núcleo e os dez elétrons de suas camadas eletrônicas internas, exibindo configuração eletrônica idêntica à do gás raro anterior, o neônio. O "caroço", como toda estrutura eletrônica de camada completa, tem a simetria de uma esfera. Dessa forma, a estrutura metálica formada pelos "caroços" dos átomos de sódio pode ser descrita como resultante de empilhamento de esferas idênticas, cujos centros ocupam os pontos da estrutura. Através do empilhamento de esferas idênticas, de modo a ocupar eficientemente o espaço, pode-se descrever as estruturas mais comuns formadas pelos metais. Nessas estruturas, cada esfera pode estar rodeada por 12 ou 8 esferas idênticas vizinhas, todas localizadas a igual distância entre elas. Essas estruturas estão ilustradas na **Figura 13**.

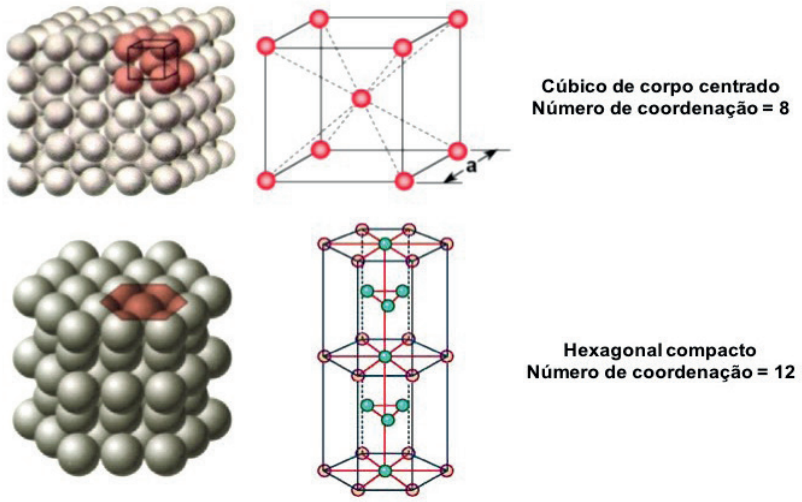


Figura 13. Representação dos empacotamentos cúbico de corpo centrado e hexagonal compacto (esquema sem escala e cores-fantasia)
Fonte: Domínio Público.

Agora, vamos considerar a formação da estrutura do ferro metálico, a partir de átomos neutros de ferro, símbolo Fe, número atômico 26. Cada átomo de ferro tem um "caroço", que apresenta a configuração eletrônica semelhante ao gás raro argônio e 8 elétrons em sua camada de valência. A situação é em tudo idêntica à descrita para o caso da formação do sódio metálico, exceto pelo número maior de elétrons presentes no "mar de elétrons" formado no caso do ferro. Com isso, é de se esperar que as interações entre o "mar de elétrons" e os "caroços" positivos sejam muito mais intensas, no caso do ferro metálico do que no do sódio metálico, uma vez que, neste último, cada átomo de Na contribui com apenas 1 elétron para a formação do "mar de elétrons".

Agora, com base no modelo proposto, vamos discutir as propriedades gerais apresentadas pelos metais. A formação da estrutura tridimensional é interpretada como sendo decorrente do empilhamento de esferas idênticas, os "caroços" dos átomos. Assim, é possível prever que a aplicação de uma pequena força seja capaz de provocar o deslizamento de uma camada de esferas sobre a outra. Acompanhando a deformação da estrutura do metal, o "mar de elétrons" não localizado se rearranja imediatamente, mantendo a força responsável pela manutenção da estrutura. Com isso, explicam-se facilmente as propriedades de maleabilidade e ductilidade dos metais.

Com relação à condutividade elétrica, é fácil prever que, quando um metal é submetido aos polos opostos de um circuito elétrico externo, os elétrons não localizados do "mar de elétrons" se deslocam facilmente em direção ao polo positivo do circuito, provocando a condução de corrente elétrica através do metal. Isso explica a

alta condutividade elétrica, propriedade apresentada por todos os metais. Fenômeno semelhante deve ocorrer quando a extremidade de um fio metálico é aquecida. A energia fornecida pelo aquecimento resulta no aumento da energia média dos elétrons livres do "mar de elétrons", a qual é transmitida aos elétrons vizinhos e, assim, sucessivamente, por meio de toda a estrutura metálica.

No tocante aos pontos de fusão dos metais, é de se esperar que a intensidade das interações que estabilizam cada estrutura seja um dos fatores a influir nessa propriedade. Nesse sentido, é de se esperar que as energias de estabilização das estruturas metálicas aumentem com o aumento do número de elétrons disponíveis nas camadas de valência dos átomos que a formam e isso se reflita em seus pontos de fusão. Isso é realmente observado, quando se comparam os pontos de fusão de sódio e potássio (98ºC e 64ºC, respectivamente), cujos átomos neutros têm apenas um elétron, em suas camadas de valência, com os do ferro e cobre (1538ºC e 1084ºC, respectivamente), cujos átomos neutros apresentam número bem maior de elétrons, em suas camadas de valência[35].

3.6 Ligação covalente estendida e sólidos covalentes

As substâncias constituídas por ligações covalentes estendidas são sólidos duros, de pontos de fusão elevados e isolantes elétricos. No modelo proposto para explicar a formação desse tipo de ligação química, os pontos da estrutura tridimensional são ocupados por átomos neutros, os quais se ligam através de ligações covalente scom seus vizinhos mais próximos, sucessivamente. A estrutura do sólido é mantida pelas ligações covalentes, formando uma espécie que se assemelha a uma "molécula gigante", englobando toda a estrutura do sólido. Como resultado dessas interações estendidas por toda a substância, as energias de estabilização de estruturas de sólidos por ligações covalentes estendidas estão na faixa de 10^2 a 10^3 kJ. mol^{-1}.

Na **Figura 14**, tem-se parte da estrutura do diamante, na qual cada ponto é ocupado por um átomo de carbono tetraédrico, com 4 elétrons na camada de valência, que se liga por ligações covalentes a 4 átomos de carbono vizinhos e assim, sucessivamente, formando a estrutura do diamante.

[35] Embora seja fácil justificar as diferenças dos pontos de fusão no caso aqui observado, não é tão simples justificar diferenças observadas entre os pontos de fusão do ferro e do cobre e o do tungstênio, cujo ponto de fusão é 3422ºC. Apesar de o tungstênio conter número menor de elétrons que o ferro e o cobre, em suas camadas de valências, o ponto de fusão do tungstênio é muito mais alto. Essa dificuldade é decorrente do fato que essa e outras propriedades dos metais não dependem só do número de elétrons da camada de valência, mas também de detalhes ligados com aspectos particulares das estruturas metálicas e das configurações eletrônicas dos átomos que as formam. Esses detalhes estão fora do alcance e objetivos de nosso material. Do mesmo modo, esse assunto também está fora dos nossos objetivos. Os interessados podem expandir seus conhecimentos, através da consulta às referências fornecidas no final do capítulo.

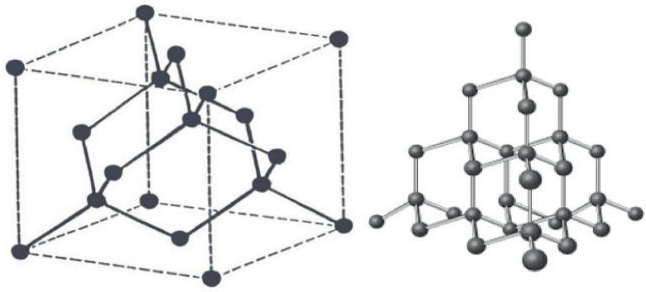


Figura 14. Representações da estrutura do diamante na cela unitária (esquerda) e com o detalhe da organização dos tetraedros (direita) (esquema sem escala e cores-fantasia)
Fonte: Domínio Público.

Como as interações que estabilizam a estrutura são muito intensas, prevê-se que o sólido formado apresente grande dureza (o diamante é a substância de ocorrência natural com maior dureza!) e elevada temperatura de fusão. Essas previsões são todas comprovadas experimentalmente. Como consequência do fato de cada átomo de carbono da estrutura do diamante ter seus 4 elétrons da camada de valência utilizados para a formação de 4 ligações covalentes simples com 4 átomos vizinhos, é previsto que não haja elétrons livres na estrutura. Com isso, o modelo prevê que, quando o diamante for ligado aos polos de um circuito elétrico, ele se comportará como um isolante elétrico, por não haver elétrons livres presentes na estrutura para conduzir corrente elétrica. Realmente, como previsto pelo modelo, experimentalmente, observa-se que o diamante está entre as substâncias naturais com as maiores resistências à passagem de corrente elétrica.

3.7 Forças Intermoleculares e Sólidos Moleculares

Segundo já destacamos, neste capítulo, as interações por forças intermoleculares (ou forças fracas) são responsáveis pela liquefação e solidificação de gases nobres e substâncias moleculares como a água, o etanol, a parafina etc., cujos componentes básicos formadores – átomos ou moléculas – já são estáveis isoladamente.

O modelo de ligação por forças intermoleculares é mais difícil de ser visualizado do que os outros três já estudados, por envolverem interações específicas para cada caso. O mesmo acontece com as energias de estabilização advindas da formação desse tipo de ligação que, dependendo do tipo de unidade que interage para formar a estrutura da fase condensada, variam de 0,1 a 50 $kJ.mol^{-1}$.

O que todos esses tipos de interação têm em comum é o fato de envolverem as chamadas Forças de Van der Waals, em homenagem ao físico holandês

Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), que estudou as forças que atuam em gases e líquidos. Didaticamente, as Forças de Van der Waals são divididas em:

a) interações dipolo permanente-dipolo permanente;

b) interações dipolo instantâneo-dipolo induzido;

c) ligações de hidrogênio.

3.7.1 Interações dipolo permanente-dipolo permanente

Conforme já discutimos, anteriormente, as moléculas polares possuem momento dipolar resultante diferente de zero. Esse fato faz com que a distribuição da densidade eletrônica da molécula não seja homogênea, e a mesma tenha cargas parciais positivas e negativas, ou seja, um dipolo permanente. A interação eletrostática entre moléculas com dipolos permanentes é denominada **interação dipolo permanente-dipolo permanente** ou **dipolo-dipolo.** Também são chamadas de Forças de Debye, em homenagem ao físico-químico holandês Peter Joseph William Debye (1884-1966), em função de seus estudos acerca do momento dipolar de moléculas. Como exemplo, veja as interações entre as moléculas polares de HCl, na **Figura 15**.

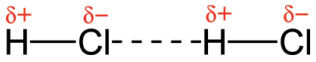


Figura 15. Representações da interação dipolo-dipolo entre duas moléculas de HCl
Fonte: Domínio Público.

3.7.2 Ligações de hidrogênio

Um tipo especial de interação intermolecular se dá entre moléculas polares, com dipolo permanente, que têm átomos de hidrogênio ligados a elementos com grande capacidade de deslocar os elétrons da ligação em sua direção (que têm altas eletronegatividades), principalmente flúor, nitrogênio e oxigênio. Como exemplos de compostos desse tipo, temos as moléculas H_2O e NH_3.

A diferença das eletronegatividades dos átomos de N e O e o átomo de H faz com que as ligações N-H e O-H sejam polares, isto é, os átomos de N e O tenham carga parcial negativa, devido ao deslocamento do par eletrônico na direção dos átomos de N e O. Por outro lado, os átomos de H dessas ligações adquirirão carga parcial positiva, por causa justamente do deslocamento do par eletrônico em direção aos átomos de N e O. Porém, a intensidade dessas cargas parciais é excepcionalmente maior que para outros casos. Como ilustrado anteriormente, na **Figura 9**, as polaridades das ligações N-H e O-H, aliadas às geometrias das moléculas, fazem com que as moléculas NH_3 e H_2O também sejam polares, contudo, com grandes momentos dipolares resultantes.

Vamos considerar o caso da molécula H_2O, para exemplificar as interações intermoleculares possíveis de serem formadas entre suas moléculas em fases condensadas, líquido e sólido. Em pressões baixas e altas temperaturas, a molécula isolada de água revela um ângulo de aproximadamente 104º45' entre suas ligações polares O-H, o que dá à molécula uma geometria angular em forma de V, como mostrado na **Figura 16**. A geometria da molécula e as diferenças das capacidades de atrair elétrons do átomo de oxigênio e de hidrogênio (diferenças de eletronegatividade) fazem com que a molécula como um todo apresente polaridade resultante diferente de zero.

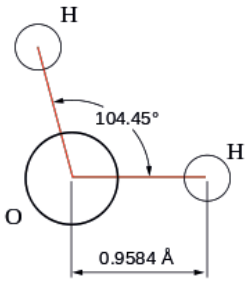


Figura 16. Representação da geometria de uma molécula de água com o ângulo e o comprimento das ligações covalentes (representações sem escala)
Fonte: Wikipedia.

Uma vez que as ligações O-H são polares, a carga parcial δ^- situada sobre o átomo de O de uma molécula pode atrair o átomo de H de uma segunda molécula de água da vizinhança, a qual possui uma carga parcial positiva δ^+. Há a formação de uma interação entre o átomo de O da primeira molécula com o átomo de H da segunda molécula, através do compartilhamento de um par eletrônico isolado situado sobre seu átomo de O. Essa interação é conhecida como **ligação de hidrogênio**. As extremidades restantes de cada uma das duas moléculas podem interagir com outras moléculas vizinhas e, assim, sucessivamente, formando interações que envolvem toda a fase líquida ou sólida, conferindo propriedades que tornam a substância água tão especial para a natureza e a vida. A formação da ligação de hidrogênio é esquematizada na Figura 17.

Nas condições ambiente, temperatura média de 25ºC e pressão de 1 atmosfera, a substância água se apresenta na forma líquida, envolvendo um número muito grande de moléculas de água que interagem entre si. Como consequência do grande número de moléculas presentes, e da polaridade manifestada por cada molécula, pode-se antever um grande número de interações possíveis entre uma molécula e suas vizinhas, que não existiam no caso da molécula isolada. É importante ficar claro que, apesar de uma molécula de água isolada ter sua estabilidade e propriedades determinadas pelas ligações covalentes existentes entre o átomo de O central e os átomos periféricos de H que a formam (forças intramoleculares), a formação da subs-

tância água e suas propriedades está ligada às forças existentes entre as moléculas presentes na água, conhecidas como **forças intermoleculares** (entre moléculas). São as forças intermoleculares que fazem com que a substância água, ao ser resfriada, passe para o estado sólido, quando a temperatura atinge 0ºC, formando o gelo sólido. São essas mesmas forças intermoleculares que, ao serem rompidas quando a água líquida é aquecida a 100ºC, fazem com que ela entre em ebulição, passando para o estado de vapor. São as forças intermoleculares que são formadas ou rompidas, quando ocorrem mudanças de estado da substância água. As ligações covalentes intramoleculares O-H, responsáveis pela estabilidade da molécula isolada, são mantidas inalteradas nesses processos!

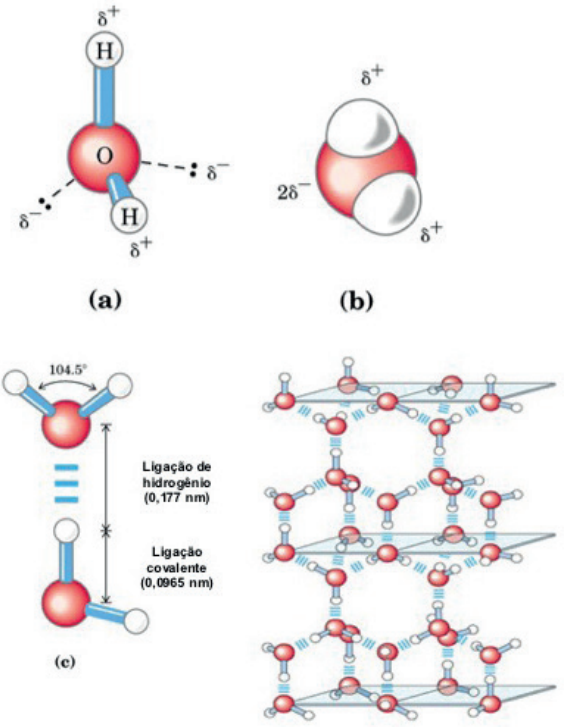


Figura 17. Representação esquemática (a) das cargas parciais da molécula de água; (b) do modelo de esferas com os dipolos da molécula de água; (c) das forças intramoleculares e intermoleculares entre duas moléculas de água; e da estrutura parcial de moléculas de água no estado sólido (representações sem escala e cores-fantasia)
Fonte: Domínio público.

A ligação de hidrogênio em água líquida resulta em uma estabilização adicional de cerca de 25 $kJ.mol^{-1}$ em relação a sistemas semelhantes nos quais não se dá esse tipo de ligação. Uma das consequências da existência das ligações de hidrogênio, para o caso da água, é que seu ponto de ebulição é elevado em relação às moléculas

semelhantes formadas pelos outros elementos do mesmo grupo da Tabela Periódica, H_2S, H_2Se e H_2Te, com pontos de ebulição iguais a -60,7ºC; -41,5ºC e -2,2ºC, respectivamente. Isso ocorre apenas para a água, porque as cargas parciais δ^+ e δ^- são suficientemente elevadas para constituir ligações de hidrogênio como forma predominante de interação entre suas moléculas. Para as demais moléculas da série, as diferenças das eletronegatividades entre os átomos centrais e o átomo de H são bem menores, o que faz com que suas cargas parciais δ^+ e δ^- sejam menores que no caso da água. Isso leva as ligações de hidrogênio em H_2S, H_2Se e H_2Te a serem bem menos intensas que no caso da água, sendo as interações dipolo-dipolo as predominantes.

Outra consequência marcante sobre as propriedades da água decorrente da existência de ligações de hidrogênio fortes é que a passagem do estado líquido para o estado sólido resulta em um aumento no volume da substância, tornando o sólido formado, o gelo, menos denso que a água líquida. Esse comportamento é diferente da maioria das substâncias, nas quais não estão envolvidas ligações de hidrogênio entre suas moléculas. Para esse tipo de substância, o sólido formado tem densidade maior do que o líquido do qual se formou; com isso, a fase sólida desse tipo de substância afundará no líquido a partir do qual foi formado.

Devido ao aumento de volume observado, quando a fase sólida é formada, o gelo flutua sobre a água líquida. O aumento do volume da água, ao se congelar, deve-se ao arranjo espacial das moléculas de água, por causa da orientação decorrente da formação das ligações de hidrogênio, quando o gelo é formado, o que dá origem a espaços vazios na estrutura do gelo. A formação desses espaços vazios pode ser verificada na **Figura 17**, em que é apresentada uma das estruturas formadas pelo gelo. O fato do gelo flutuar sobre a água líquida é fundamental para a manutenção da vida em países frios, nos quais ocorre o congelamento das superfícies da água de rios, lagos e mesmo mares. O gelo formado, menos denso, flutua sobre a água líquida que está abaixo dele, evitando que os seres vivos que vivem nela sejam esmagados. Outro efeito da formação da camada superficial de gelo formado, é que ela diminui a perda de calor da fase líquida para a atmosfera mais fria, mantendo, assim, a temperatura da água mais amena, possibilitando a sobrevivência dos seres que nela vivem.

3.7.3 Interações dipolo instantâneo–dipolo induzido

As interações mais fracas existentes e que são responsáveis pela liquefação e solidificação de gases nobres e moléculas apolares são denominadas **interações dipolo instantâneo–dipolo induzido**. Essas interações também são conhecidas como **Forças de Dispersão de London**, em homenagem ao físico alemão Fritz Wolfgang London (1900-1954), que estudou o efeito da dispersão eletrônica responsável pela atração entre gases nobres e moléculas não polares.

Os átomos de gases nobres são caracterizados por apresentarem camadas eletrônicas fechadas, como já frisado anteriormente. Uma camada eletrônica fechada

faz com que o átomo tenha a simetria de uma esfera, na qual as cargas positivas do núcleo central e a carga média negativa dos elétrons coincidam sobre o núcleo do átomo. Uma vez que a posição média das cargas positivas coincide no mesmo ponto, não há separação dos centros das cargas de sinais opostos, e o átomo é dito ser apolar, isto é, que não apresenta polos elétricos. No entanto, se os elétrons forem descritos em termos da probabilidade de serem encontrados em um determinado ponto do espaço, de acordo com o modelo quântico, pode ocorrer que, em um dado instante, a distribuição da probabilidade média dos elétrons seja alterada e, momentaneamente, os centros de cargas positivas e negativas não mais coincidam no núcleo do átomo. Com isso, diz-se que foi formado um **dipolo elétrico instantâneo**. Esse dipolo instantâneo formado pode interagir com um átomo vizinho em sua posição média de equilíbrio, induzindo a separação de seus centros de cargas, constituindo um **dipolo induzido** no segundo átomo. Esses processos estão ilustrados na **Figura 18**.

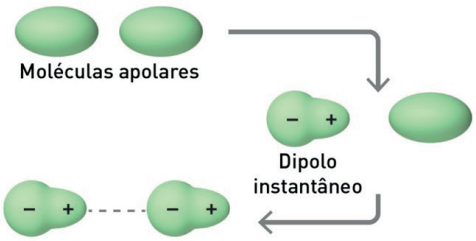


Figura 18. Representação dos processos de formação de um dipolo instantâneo e de indução de um dipolo (representações sem escala e cores-fantasia)
Fonte: Domínio público.

O dipolo instantâneo e o dipolo induzido formado podem interagir, dando origem a uma força muito fraca de interação entre eles: as Forças de Dispersão de London. Quando a temperatura média do sistema é elevada, a intensidade dessa interação é desprezível, frente à energia que os átomos possuem em função da temperatura. Quando a temperatura do sistema é suficientemente abaixada, a interação dipolo instantâneo-dipolo induzido se torna suficientemente intensa, para que os átomos vizinhos passem a se mover como um conjunto, podendo haver condensação do gás, sendo formada uma fase líquida. Obviamente, como essas interações são muito fracas, a liquefação dos gases nobres só ocorre em temperaturas muito baixas, conforme se pode ver pelos pontos de liquefação dos gases nobres: He, -268,8ºC; Ne, -245,9ºC; Ar, -185,8ºC; Kr, -151,7ºC; Xe, -106,6ºC; Rn, -61,7ºC.

Se a temperatura do sistema, inicialmente no estado líquido, for suficientemente diminuída, eventualmente será atingida a temperatura de solidificação da substância, e ela passará para o estado sólido. A formação do sólido envolve a constituição de um retículo tridimensional ordenado, típico de um sólido cristalino, onde cada um de seus pontos estará ocupado por um átomo de gás raro. A formação de sólidos, através desse tipo de interação, pressupõe energias muito baixas, que variam de 0,1 a 5 $kJ.mol^{-1}$.

As temperaturas de solidificação dos gases nobres são fornecidas a seguir: He, -272,2ºC; Ne, -248,5ºC; Ar, -189,6ºC; Kr, -157,4ºC; Xe, -111, 5ºC; Rn, -71,0ºC.

Como se pode verificar pela análise dos dados, tanto as temperaturas de liquefação como as de solidificação dos gases nobres se elevam, com o aumento do tamanho de seus átomos, o que se dá ao se ir do He para o Rn. Essa observação experimental está de acordo com o modelo de interação proposto, pois, ao aumentar o tamanho do átomo, torna-se mais fácil separar os centros de cargas positivas e negativas, facilitando assim a formação de dipolos instantâneos e dipolos induzidos mais fortes, o que acarreta o aumento das intensidades das interações dipolos instantâneos-dipolos induzidos.

Esse mesmo modelo pode ser facilmente estendido para interações intermoleculares com moléculas apolares. Nesse caso, as forças de dispersão envolvem as nuvens eletrônicas das moléculas. Como exemplos típicos desse caso, temos as moléculas diatômicas formadas pelos halogêneos, F_2, Cl_2, Br_2 e I_2. À temperatura e pressão ambientes, F_2 e Cl_2 são gases, enquanto Br_2 é um líquido e I_2 é um sólido. Como o tamanho das moléculas e de suas respectivas nuvens eletrônicas moleculares cresce, ao se ir de F_2 para I_2, é de se esperar que as formações de dipolos instantâneos e dipolos induzidos sejam facilitadas ao se ir de F_2 para I_2 e, dessa maneira, as interações dipolos instantâneos-dipolos induzidos aumentam nesse mesmo sentido.

Argumentando

(UFRN) Gílson, estudando Química Geral, aprendeu que a posição de cada elemento na tabela periódica pode ser representada como um ponto (x, y) num gráfico de coordenadas (x = grupo, y = período). Na prova de Química, o professor solicitou que se correlacionassem as coordenadas dos pares de elementos, tabeladas a seguir, com o provável tipo de ligação resultante de suas combinações.

1º par	2º par	3º par	4º par
(11, 4) e (14, 5)	(15, 2) e (15, 2)	(2, 4) e (17, 3)	(14, 2) e (16, 2)

Na respectiva ordem dos pares de coordenadas citados, Gílson identificou corretamente que as ligações são do tipo:

a) metálica, covalente apolar, iônica, covalente polar.

b) iônica, covalente apolar, metálica, covalente polar.

c) metálica, covalente polar, iônica, covalente apolar.

d) covalente polar, iônica, covalente apolar, metálica.

Resposta:
Consultando a Tabela Periódica, identifica-se que o 1º par é constituído por dois metais, portanto, a ligação química formada mais provável é a metálica. O 2º par é formado pelo mesmo ametal, por isso, a ligação química formada mais provável é a covalente apolar. O 3º par é constituído por um metal alcalino terroso e um halogênio, portanto, a ligação química formada mais provável é a iônica. Por fim, o 4º par é formado por dois ametais diferentes, por isso, a ligação química formada mais provável é a covalente polar. Desse modo, a alternativa "a" é a correta.

Referências

LAING, M. A. Tetrahedron of Bonding. *Education in Chemistry*, v. 30, p. 160-163, 1993.

LANGMUIR, I. The arrangments of electrons in atom and molecules. *Journal of the American Chemical Society*, v. 41, n. 6, p. 868-934, 1919.

LEWIS, G. The atom and molecule. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 4, p. 762-785, 1916.

PAULING, L. *The nature of the Chemical Bon*. 3. ed. Oxford: Oxford University Press, 1960.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. *Química na abordagem do cotidiano*. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2006.

4 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS E ENERGIA

4.1 Termoquímica

A termoquímica é o ramo da química que estuda as variações de energia ocorrentes durante uma reação química, predizendo a quantidade de calor que as reações liberam ou absorvem e o trabalho envolvido nesse processo. As informações obtidas a partir da termoquímica têm um papel fundamental em muitos aspectos de nossas vidas e estão presentes de diversas formas em nosso cotidiano, como, por exemplo, na compreensão dos rótulos de alimentos industrializados.

4.1.1 Transformações químicas e energia calorífica

Problematizando

Os pais normalmente sabem avaliar se a temperatura do leite nas mamadeiras está ideal para o bebê consumir, apenas pingando algumas gotas de leite na parte superior de uma de suas mãos. Além disso, é muito comum os pais avaliarem se seus filhos estão em estado febril, somente colocando a palma da mão na testa da criança. Entretanto, sabemos que esses métodos podem não ser adequados para a aferição da temperatura dos corpos e acabam por nos iludir.

Para compreendermos um pouco mais sobre o que está sendo tratado acima, façamos o seguinte experimento:

Pegue um bloco de madeira e outro de alumínio (ambos com um orifício para ser encaixado um termômetro). Com suas próprias mãos, toque-os e tente estimar suas temperaturas. Depois disso, pegue um termômetro e meça a temperatura de ambos os blocos. Em seguida, responda às seguintes questões:

A temperatura dos objetos é igual ou diferente, quando medidas com o termômetro? Os resultados se assemelham ao obtido anteriormente, apenas pelo tato? A sensação de quente e frio corresponde a uma diferença real de temperatura? Se possível, debata em grupos as explicações encontradas.

Compreendendo e discursando

A definição clássica de energia – aquela que é capaz de produzir trabalho – está relacionada às primeiras máquinas térmicas que eram movimentadas por vapores provenientes da queima de algum material como, por exemplo, a madeira.

Figura 1. Exemplos de fontes de energia
Fonte: Domínio Público.

Para aprendermos termoquímica, precisamos entender alguns conceitos importantes, como **calor, temperatura e energia**. Esses termos são normalmente utilizados em nosso dia a dia, todavia, muitas vezes, o modo como os utilizamos é distinto de suas definições científicas.

Por exemplo, pense na seguinte frase: "comprei um agasalho quente". Do ponto de vista do senso comum, não há absolutamente nada de errado com essa afirmação, porém, caso a analisemos do ponto de vista da ciência, podemos notar que ela está incorreta, pois o agasalho não é quente, mas, sim, um bom isolante térmico.

A forma pela qual conceituamos os termos *temperatura* e *calor*, em nosso dia a dia, acaba por gerar alguns **conceitos errados** a respeito de seus termos científicos, como, por exemplo:

O calor é uma substância;

Existem dois tipos de calor: o quente e o frio;

O calor é diretamente proporcional à temperatura.

Nos dois primeiros casos, o calor é pensado incorretamente como atributo de substâncias e matérias. Nesse sentido, por exemplo, quando colocamos gelo no refrigerante, dizemos que estamos fazendo isso para esfriar a bebida. Dentro do contexto científico, essa afirmação também está incorreta, porque a bebida esfria pelo fato de **transferir energia** ao gelo, até que todo o sistema atinja uma situação de equilíbrio térmico.

O **calor é uma forma de energia**, logo, ele não é uma substância. A ideia de que o calor é uma substância se baseia em sustentarmos que um material é quente ou frio, como se fossem atributos desse material. Inclusive, essa concepção foi usada por muitos cientistas, como, por exemplo, **Antoine Laurent de Lavoisier** (1743-1794), o qual afirmava que os corpos eram constituídos de calórico, uma substância fluida invisível e de massa desprezível, e que essa era uma das substâncias elementares

existentes no planeta. Atualmente, sabemos que uma substância não contém calor próprio.

A ideia de calórico como uma substância não conseguia explicar o aquecimento de objetos de outra maneira, a não ser por meio de uma fonte externa de calor. Por isso, essa ideia teve que ser reformulada, dando espaço para a proposta de que o calor nada mais é do que uma forma de energia. Essa concepção foi adotada em 1798, pelo engenheiro americano **Benjamin Thompson** (1753-1814), ao atribuir o aquecimento de peças metálicas, quando perfuradas, à energia mecânica empregada em sua perfuração.

Já a ideia de que o calor é diretamente proporcional à temperatura foi atribuída principalmente às situações vividas em nosso cotidiano, em alguns exemplos, como: "hoje está muito calor" ou "essa sala tem tanta gente que dá para sentir o calor humano". Quando dizemos isso, estamos relacionando o calor diretamente com o aumento de temperatura. Nesse sentido, os conceitos de calor e temperatura tornam-se praticamente idênticos.

Cientificamente, o conceito de temperatura se pauta na observação de que a **energia pode fluir de um corpo para outro,** desde que estes estejam em contato. Assim, se a energia fluir de um corpo A para um corpo B, dizemos que o corpo A está a uma temperatura maior do que o corpo B. Podemos observar que esse caso também nos remete a uma relação entre calor e temperatura.

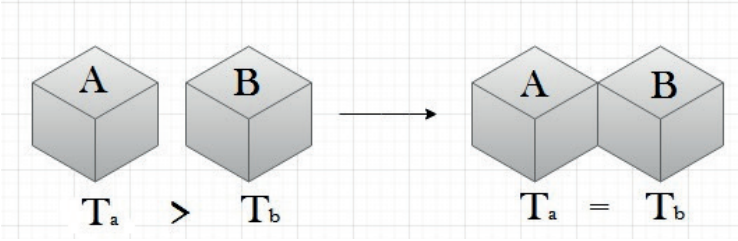


Figura 2. Representação esquemática do fluxo de calor entre dois corpos hipotéticos (A e B) com a mesma massa e constituídos pela mesma substância
Fonte: Domínio Público.

O **calor**, como **fluxo de energia**, sempre flui de um corpo que está a uma temperatura maior em direção a outro, o qual está a uma temperatura menor, quando os dois estão em contato. Nesse sentido, cabe destacar que só teremos fluxo de energia, ou seja, **transferência de calor**, caso haja uma **diferença de temperatura entre dois corpos.** Portanto, o calor é diretamente proporcional à diferença de temperatura entre dois materiais, e não diretamente proporcional à temperatura de apenas um deles.

Outro conceito importante de conhecermos, antes de analisar como medimos a quantidade de calor para um dado evento, é o calor específico.

O **calor específico** é definido como a quantidade de calor que um grama de determinado material deve ganhar ou perder, para que sua temperatura varie em um grau Celsius.

Assim, um material que possui alto calor específico aquece (e também esfria) muito mais lentamente que um material que possua baixo calor específico.

Pensando num contexto prático, imagine duas panelas de mesma massa, mas de materiais diferentes: uma de argila e outra de metal. O calor específico dos metais é baixo, quando comparado a materiais como argila ou rocha, por conseguinte, é necessário fornecer menos calor para as panelas de metais do que para as panelas de argila, para que elas atinjam a temperatura de cozimento dos alimentos. Da mesma maneira, a panela de metal deve esfriar mais rapidamente que a de argila, pois a quantidade de calor que ela deve ceder ao ambiente para esfriar é menor, nesse caso.

Tratando agora do aspecto quantitativo do assunto que estamos aprendendo, a **quantidade de calor** (q), trocada por determinado corpo de massa "m", constituído de um material com dado calor específico, pode ser determinada pela variação de temperatura sofrida pelo corpo, de acordo com a seguinte equação:

$$\mathbf{q = m.c.\Delta T}$$

Na qual: q = quantidade de calor (em calorias)

m = massa do corpo (em gramas)

c = capacidade calorífica do material (cal/g.ºC)

ΔT = variação de temperatura = $T_{final} - T_{inicial}$ (ºC)

Observação: a quantidade de calor também pode ser expressa em Joules, conforme a seguinte relação: 1 cal = 4,186 J.

ARGUMENTANDO

Agora, responda às questões abaixo, para testar sua compreensão acerca do tema discutido.
1. Considere as afirmações abaixo e assinale a alternativa que corresponde às afirmações verdadeiras:
I. Dois corpos em contato, após um determinado período, estão em equilíbrio térmico, ou seja, ambos possuem a mesma quantidade de calor
II. O equilíbrio térmico entre corpos de mesma massa significa que ambos possuem a mesma temperatura.
III. Calor é definido como a transferência de temperatura de um corpo para outro.
IV. Calor é uma forma de energia em fluido.
a) I, II e III
b) I, II e IV
c) I, II, III, IV
d) II e III
e) III e IV

2. Carlos, após jogar futebol em pleno verão, chegou em sua casa louco por um copo de água gelada. Porém, percebeu que todas as garrafas de água na geladeira estavam vazias. Com isso, Carlos pegou água do filtro, que estava em temperatura ambiente de 28ºC e adicionou algumas pedras de gelo para refrescá-la.
Acerca do ocorrido acima, assinale a alternativa correta:
a) A temperatura da água irá diminuir, porque o gelo irá transferir frio para a água.
b) A temperatura da água irá diminuir, porque a água irá transferir calor para o gelo
c) A temperatura da água irá diminuir, porque o gelo irá transferir frio para o meio.
d) A temperatura da água irá diminuir, porque água irá transferir calor para o meio.
e) A temperatura da água irá diminuir, porque o gelo irá transferir calor para a água.

4.1.2 Calor de reação: entalpia

Compreendendo e discursando

A maioria das reações químicas ocorre envolvendo alguma forma de variação de energia. As **evidências das formas de variação de energia** mais comuns são a liberação de **luz** e/ou de **calor**. O calor liberado ou absorvido por uma reação química é denominado **calor de reação**. Como exemplo, podemos analisar o processo de queima (reação de combustão) da madeira, a qual libera calor e luz.

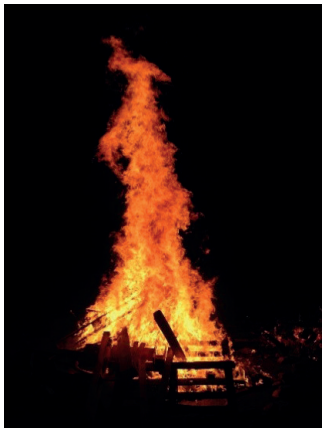


Figura 3. Fogueira
Fonte: Wikipedia.

A variação de energia em reações químicas pode se dar através da liberação ou da absorção do calor. Em cada caso, elas recebem uma denominação própria, de modo que:

- As reações que **liberam calor** são denominadas **reações exotérmicas**.
- As reações que **absorvem calor** são denominadas **reações endotérmicas**.

A grandeza que expressa a variação da quantidade de calor que ocorre em uma dada reação química é denominada **variação de entalpia** e é representada pelo símbolo **ΔH**. Considerando-se um sistema à pressão constante, matematicamente, a variação de entalpia pode ser calculada por meio da seguinte equação:

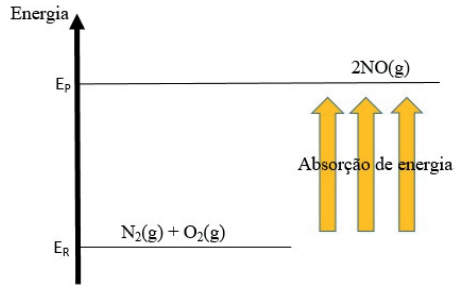
$$\Delta H = H(produtos) - H(reagentes) = H_P - H_R$$

O ΔH para uma **reação endotérmica** sempre apresentará um **valor positivo (ΔH>0)**, pois a soma da entalpia dos produtos é maior que a soma da entalpia dos reagentes. Por outro lado, para uma **reação exotérmica**, a entalpia dos produtos é menor que a dos reagentes, resultando em um **valor negativo (ΔH<0)** para o ΔH.

Toda reação de combustão é exotérmica, porque há liberação de energia – principalmente na forma de calor. Já uma reação de eletrólise (ou decomposição) da água, na qual são gerados os gases oxigênio e hidrogênio, é um exemplo de reação endotérmica, ou seja, aquela que absorve energia.

Podemos representar a variação de energia de reações químicas a partir de diagramas que indicam os níveis de energia dos reagentes e dos produtos. Abaixo, podemos ver alguns exemplos:

Reação endotérmica:

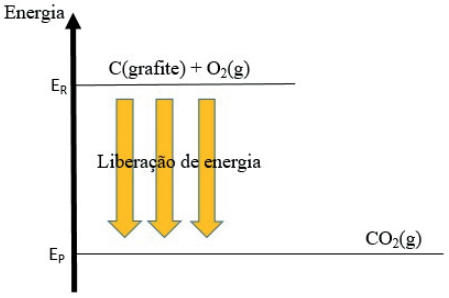


Reação de formação do monóxido de nitrogênio, representada por:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$$

Observe no diagrama ao lado que a entalpia dos reagentes (ER) é menor do que a entalpia

Reação exotérmica:



Reação de formação do dióxido de carbono, representada por:

$$C(grafite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Observe no diagrama ao lado que a entalpiados reagentes (ER) é maior do que a entalpiados dos produtos (EP).

Como vimos, a entalpia pode nos dar informações sobre as variações de energia, sob pressão constante, para as reações químicas, contudo, existem alguns **fatores que podem influenciar a variação de entalpia de uma reação química**, como veremos a seguir:

- A quantidade de reagentes e produtos.

O valor do ΔH de uma reação química varia de acordo com os coeficientes estequiométricos dos reagentes e produtos. A quantidade de calor liberada na combustão de 2 mols de hidrogênio é diferente da quantidade de calor liberada por 4 mols dessa substância, como podemos observar nas equações abaixo:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -573{,}2\ kJ$$
$$4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -1146{,}4\ kJ$$

- O estado de agregação dos participantes da reação.

A quantidade de calor liberada ou absorvida por uma reação varia de acordo com o estado de agregação dos participantes da reação química, uma vez que as mudanças de estado físico das substâncias envolvem absorção ou liberação de calor. As equações abaixo mostram os valores para a variação de entalpia na formação da água, em diferentes estados de agregação.

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (s) \qquad \Delta H = -292,6\ kJ$$
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H = -286,6\ kJ$$
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (v) \qquad \Delta H = -242,9\ kJ$$

- A temperatura e a pressão nas quais ocorrem as reações.

O valor do ΔH também pode variar de acordo com a temperatura e a pressão nas quais as reações químicas ocorrem. Para reações em que os participantes estão nos estados sólido e líquido, a variação da pressão praticamente não influencia o valor do ΔH, porém, para reações com participantes gasosos, variações acentuadas de pressão podem provocar mudanças nesse valor do ΔH.

$$H_2(g) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2HCl\ (g) \qquad \Delta H = -183,9\ kJ\ (T = 15°C\ e\ p = 1\ atm)$$
$$H_2(g) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2HCl\ (g) \qquad \Delta H = -184,1\ kJ\ (T = 75°C\ e\ p = 1\ atm)$$

- Estado alotrópico dos participantes.

Os estados alotrópicos dos participantes também influem na quantidade de calor liberada ou absorvida por uma determinada reação química.

$$C(grafite) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) \qquad \Delta H = -393,1\ kJ$$
$$C(diamante) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) \qquad \Delta H = -395,0\ kJ$$

Argumentando

3. (UEFS-BA) Considere a reação:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -\ 68,3\ kcal/mol$$

Pode-se afirmar, em relação à formação de 1 mol de água, que há:
a) absorção de 68,3Kcal e a reação é endotérmica
b) absorção de 68,3Kcal e a reação é exotérmica
c) liberação de 68,3Kcal e a reação é exotérmica
d) liberação de 68,3Kcal e a reação é endotérmica
e) liberação de 68,3Kcal e a reação é atérmica

4.1.3 Equações termoquímicas

Compreendendo e discursando

A equação química que apresenta a variação de entalpia de determinada reação química é denominada **equação termoquímica.** Como relatado anteriormente, existem alguns fatores que podem influenciar a variação de entalpia de uma dada reação química. Nesse sentido, para representar equações termoquímicas, é necessário

informar alguns parâmetros - **como temperatura, pressão, estado físico e alotrópico das entidades envolvidas na reação e também a quantidade de reagentes e produtos -** para que possamos tirar informações sobre as reações analisadas.

Cabe ressaltar que, **quando não são explicitados** os parâmetros de **temperatura e pressão**, adotam-se 25º C e 1 atm, isto é, as condições-padrão[36]. Além disso, os valores de ΔH fornecidos para substâncias em condições-padrão indicam que elas se encontram na forma alotrópica mais estável. A entalpia de reação nas condições-padrão é chamada de **entalpia-padrão de reação** e é representada pelo símbolo ΔH^{o}. Por exemplo, a reação de combustão do gás metano pode ser representada pela seguinte equação termoquímica:

$$\mathbf{CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H^{\circ} = -890,0\ kJ}$$

A equação acima indica que o calor liberado nessa reação é 890 kJ por mol de CH_4, quando o metano puro reage com o gás oxigênio puro para formar o gás carbônico puro e a água líquida pura a 1 atm e 25 ºC.

A **entalpia-padrão de formação,** $\mathbf{\Delta H_f^{\circ}}$, de uma substância é definida a partir de **suas substâncias simples nas condições-padrão**, ou seja, em seu estado físico e sua forma alotrópica mais estável. Veja o exemplo da reação de formação do etanol, representada pela equação abaixo:

$$\mathbf{2\ C(grafita) + 3H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l) \quad \Delta H_f^{\circ} = -277,69\ kJ}$$

Nesse caso, todas as substâncias reagentes estão nas condições-padrão, permitindo que registremos o $\mathbf{\Delta H_f^{\circ}}$ do etanol líquido como sendo igual a -277,69 kJ. Ou seja, a reação de formação do etanol líquido envolve a liberação de -277,69 kJ de calor.

Por definição, a **entalpia-padrão de formação de uma substância simples em condições-padrão é igual a zero**. Por isso, podemos dizer, por exemplo, que $\mathbf{\Delta H_f^{\circ}(O_2(g)) = 0}$. Isso significa também que a entalpia de formação de uma substância simples fora das condições-padrão é diferente de zero. Abaixo, temos uma tabela que lista as entalpias-padrão de formação de diversos compostos:

[36] Cuidado para não confundir condições-padrão (25 ºC e 1 atm) com Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP – 0ºC e 1 atm).

Tabela 1. Entalpia-padrão de formação

Fórmula da Substância	ΔH_f^0 $(em \frac{kJ}{mol})$
NH_3 (g)	-46,11
CO_2 (g)	-393,51
CO (g)	-110,53
HCl (g)	-92,31
NO_2 (g)	33,18
NO (g)	90,25
NaCl (s)	-411,15
H_2O (l)	-285,83
H_2O (g)	-241,82

Fonte: ATKINS; JONES, 2006.

Quando um composto não pode ser sintetizado diretamente a partir de seus elementos ou, então, sua reação de formação é muito difícil de ser estudada, sua entalpia de formação pode ser determinada com base em sua entalpia de combustão.

A **entalpia-padrão de combustão,** ΔH_c°**,** é a variação de entalpia por mol de uma substância em uma reação de combustão completa em condições-padrão, lembrando que os produtos gerados na combustão de um composto orgânico são o **dióxido de carbono gasoso e a água líquida**. Caso haja outro produto a ser formado, eles serão especificados. Vejamos abaixo um exemplo de reação de combustão do propano:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \quad \Delta H_c^\circ = -2220,0\ kJ$$

Além de podermos determinar as entalpias de formação ou combustão de algumas substâncias, também é possível determinar a **energia de ligação** que formam tais substâncias. Com isso, pode-se estimar as entalpias de reação se conhecermos as variações de entalpia que acompanham **as quebras e as formações de ligações químicas**.

A energia de uma ligação química é dada pela **entalpia de ligação** necessária para romper 1 mol de **ligações covalentes** (simples, duplas ou triplas) entre dois átomos, de modo a **obter esses átomos isolados na forma gasosa**.

A energia absorvida na quebra de uma ligação é numericamente igual à energia liberada na sua formação, de sorte que os valores tabelados serão **positivos** para a **quebra da ligação** e **negativos** para a **formação da ligação**. Em outras palavras, a quebra de uma ligação química é sempre endotérmica, e a formação de uma ligação é sempre exotérmica. Na Tabela 2, estão alguns valores de energias de ligação.

Tabela 2. Energia de ligação média entre alguns elementos

Ligação	Energia de ligação média (kJ/mol)
H − H	436
H − O	463,5
C − H	413,4
C − O	357,4
C − C	346,8
C = C	614,2
C ≡ C	833,4
C = O	744
O = O	468,6
N ≡ N	945,4
N − H	390

Fonte: ATKINS; JONES, 2006.

Argumentando

4. (Unicamp/2014) Explosão e incêndio se combinaram no terminal marítimo de São Francisco do Sul, em Santa Catarina, espalhando muita fumaça pela cidade e pela região. O incidente ocorreu com uma carga de fertilizante em que se estima tenham sido decompostas 10 mil toneladas de nitrato de amônio. A fumaça branca que foi eliminada durante 4 dias era de composição complexa, mas apresentava principalmente os produtos da decomposição térmica do nitrato de amônio: monóxido de dinitrogênio e água. Em abril de 2013, um acidente semelhante ocorreu em West, Estados Unidos da América, envolvendo a mesma substância. Infelizmente, naquele caso, houve uma explosão, ocasionando a morte de muitas pessoas.

a) Com base nessas informações, escreva a equação química da decomposição térmica que ocorreu com o nitrato de amônio.

b) Dado que os valores das energias padrão de formação em kJ mol-1 das substâncias envolvidas são nitrato de amônio (-366), monóxido de dinitrogênio (82) e água (-242), o processo de decomposição ocorrido no incidente é endotérmico ou exotérmico? Justifique sua resposta considerando a decomposição em condições padrão.

5. (UNIRIO) Um grande problema causado pela poluição atmosférica é a "deformação" que ocorre nas estátuas e monumentos, sobretudo nas grandes metrópoles. A acidez das chuvas ocasiona uma desintegração lenta e gradual das peças de mármore, conforme pode ser descrito pela reação:
$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$

Dados: Entalpia de formação padrão (em kJ/mol) dos compostos:
HCl(aq) = -167; $CaCO_3(s)$ = - 1128; $CaCl_2(s)$ = -796; CaO(s) = -635; CO_2 = -393; $H_2O(l)$ = -286.
De acordo com os dados acima, determine o ΔH da reação entre o ácido e o calcário (carbonato de cálcio).

4.1.4 Lei de Hess

Compreendendo e discursando

A determinação da entalpia de formação-padrão aplica-se a compostos que podem ser sintetizados prontamente, a partir das respectivas substâncias simples nas condições-padrão. Entretanto, há diversos compostos que não podem ser sintetizados diretamente, como em algumas reações que se processam muito lentamente ou quando ocorrem reações paralelas que produzem substâncias diferentes do composto desejado. Diante disso, surge um problema: como podemos determinar o ΔH^0 para diversas reações químicas?

Depois de muitas pesquisas, **Germain Henri Ivanovitch Hess** (1802-1850), um cientista suíço e um dos pioneiros nos estudos de termoquímica, elaborou um **método de aproximação indireta para o cálculo do** ΔH_f°, que ficou conhecido como **lei de Hess.**

A lei de Hess tem como princípio o fato de o ΔH depender apenas dos **estados iniciais e finais da reação**, isto é, apenas da natureza dos reagentes e dos produtos. Nesse sentido, a variação de entalpia será a mesma, se a reação total se der em uma única etapa ou em várias etapas.

Fazendo uma analogia, suponha que subamos de elevador do primeiro ao décimo andar de um edifício. O ganho na nossa energia potencial gravitacional (a qual está correspondendo ao ganho de entalpia para o processo global) é o mesmo, se formos diretamente para o décimo andar ou se formos parando andar por andar, durante o percurso (o que subdividiria o percurso em dez etapas).

A lei de Hess se baseia no seguinte princípio:

> **A entalpia de uma reação** é a **diferença** entre a **somatória das entalpias de formação de seus produtos e a somatória das entalpias de formação de seus reagentes**, estando estes nas **mesmas condições** de temperatura e pressão, independentemente de a reação acontecer em uma única ou em várias etapas.

Assim, uma reação pode ser expressa como a soma algébrica de uma sequência de duas ou mais reações, e **o calor da reação é a soma algébrica das entalpias da sequência de reações.**

Para exemplificarmos a lei de Hess, suponha que estamos interessados em obter a entalpia-padrão de formação do monóxido de carbono gasoso (CO(g)), a partir da reação entre o carbono grafite e o oxigênio, representada por:

$$\mathbf{C(grafite)} + \frac{1}{2}\mathbf{O_2(g)} \rightarrow \mathbf{CO(g)}$$

Durante a queima do grafite, haverá também a produção de CO_2 e, por isso, não podemos calcular a variação de entalpia para a formação do CO com base apenas nessa reação. Ao invés disso, utilizaremos a lei de Hess, com base nos seguintes dados:

1) $\mathbf{C(grafite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)} \qquad \mathbf{\Delta H_f^\circ = -393,5 \frac{kJ}{mol}}$

2) $\mathbf{CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)} \qquad \mathbf{\Delta H_f^\circ = -283,0 \frac{kJ}{mol}}$

Para calcular o $\mathbf{\Delta H_f^\circ}$ para o CO(g), primeiramente precisamos inverter a equação 2, de modo a obter essa substância como produto de uma reação:

3) $\mathbf{CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)} \qquad \mathbf{\Delta H_f^\circ = +283,0 \frac{kJ}{mol}}$

Agora, assim como fazemos em equações algébricas na matemática, "somamos" as equações químicas 1 e 3 e os respectivos valores de $\mathbf{\Delta H_f^\circ}$:

$$C(grafite) + O_2\,(g) \rightarrow \cancel{CO_2\,(g)} \qquad \Delta H_f^\circ = -393,5 \frac{kJ}{mol}$$

$$\cancel{CO_2\,(g)} \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2} O_2\,(g) \qquad \Delta H_f^\circ = +283,0 \frac{kJ}{mol}$$

$$\mathbf{C(grafite) + \frac{1}{2} O_2\,(g) \rightarrow CO\,(g) \qquad \Delta H_f^\circ = -110,5 \frac{kJ}{mol}}$$

Portanto, $\mathbf{\Delta H_f^\circ \left(CO\,(g)\right) = -110,5 \frac{kJ}{mol}}$. Dessa maneira, a regra geral para a aplicação da lei de Hess é **arranjar uma série de equações químicas** que correspondem a uma série de etapas, de tal forma que, quando somadas, todas as espécies se cancelem com exceção dos reagentes e produtos que fazem parte da reação global.

Vale lembrar que, em alguns casos, haverá a necessidade de multiplicar algumas ou todas as equações das etapas individuais por coeficientes apropriados para chegarmos à reação global desejada. Vejamos um exemplo:

Precisamos calcular a entalpia de formação do acetileno (C_2H_2), a partir do carbono grafite e do gás hidrogênio, segundo a equação global:

$$\mathbf{2\,C(grafite) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)}$$

Para isso, temos como dados as equações correspondentes a cada etapa, com suas respectivas variações de entalpia:

1) $\mathbf{C(grafite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)} \qquad \mathbf{\Delta H_f^\circ = -393,5 \frac{kJ}{mol}}$

2) $\mathbf{H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)} \qquad \mathbf{\Delta H_f^\circ = -285,8 \frac{kJ}{mol}}$

3) $\mathbf{2\ C_2H_2(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)} \qquad \mathbf{\Delta H_f^\circ = -2598,8 \frac{kJ}{mol}}$

Pela equação global, percebemos que, para obter o acetileno, necessitamos de 2 mols de grafite como reagente. Logo, precisaremos multiplicar a equação 1 por 2 para obter:

4) $\mathbf{2\ C(grafite) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow 2CO_2\ (g)} \qquad \mathbf{\Delta H_f^\circ = 2.(-393,5) = -787,0 \frac{kJ}{mol}}$

Precisamos também de 1 mol de H_2 como reagente, o que é exatamente fornecido pela equação 2.

Por último, analisamos o produto, o acetileno. Na reação global, obtemos 1 mol de C_2H_2, entretanto, a equação 3 nos dá 2 mols de C_2H_2 como reagente, portanto, necessitamos inverter a equação e dividi-la por 2:

5) $\mathbf{2\ CO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow C_2H_2(g) + \frac{5}{2} O_2(g)} \quad \mathbf{\Delta H_f^\circ = \frac{1}{2}.(-2598,8) = -1299,4 \frac{kJ}{mol}}$

Agora, é só somarmos as equações 2, 4 e 5, para obtermos o $\mathbf{\Delta H_f^\circ}$ para o acetileno:

$$2\ C(grafite) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow \cancel{2CO_2\ (g)} \qquad \Delta H_f^\circ = 2.(-393,5) = -787,0 \frac{kJ}{mol}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2\ (g) \rightarrow \cancel{H_2O\ (g)} \qquad \Delta H_f^\circ = -285,8 \frac{kJ}{mol}$$

$$\cancel{2\ CO_2\ (g)} + \cancel{H_2O\ (l)} \rightarrow C_2H_2(g) + \frac{5}{2} O_2(g) \qquad \Delta H_f^\circ = \frac{1}{2}.(-2598,8) = -1299,4 \frac{kJ}{mol}$$

$$\mathbf{2\ C(grafite) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_2\ (g)} \qquad \mathbf{\Delta H_f^\circ = 226,6 \frac{kJ}{mol}}$$

Por conseguinte, o $\mathbf{\Delta H_f^\circ}$ do acetileno é igual a 226, 6 kJ/mol. Esse valor indica que 1 mol de acetileno é sintetizado a partir de 2 mols de C (grafite) e 1 mol de H_2 (g), com a absorção de 226,6 kJ de calor. Ou seja, é um processo endotérmico.

Argumentando

6. Dadas as seguintes equações químicas:

$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ $\Delta H_1 = -296,8$ kJ

$SO_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$ $\Delta H_2 = -97,8$ kJ

Calcule a variação de entalpia para a reação: $S(g) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$

7. Dadas as seguintes equações químicas:

$C(\text{grafite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_1 = -393,3$ kJ

$C(\text{diamante}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H_2 = -395,2$ kJ

Calcule a variação de entalpia para a reação C(grafite) → C(diamante) e, a partir do valor obtido, descreva qual é a forma alotrópica mais estável do carbono.

Propondo

Leia a reportagem abaixo, publicada no *site* da revista *Época*, em junho de 2011, e discuta em grupo as questões abaixo.

A discussão sobre o risco de manter usinas nucleares como fonte de energia está encerrada na Alemanha. Na semana passada, uma coalizão dos três principais partidos alemães, sob o comando da chanceler Angela Merkel, decidiu que, até 2022, o país não usará energia nuclear. O debate sobre os riscos à segurança é antigo na Alemanha, mas ganhou uma repercussão inédita depois do acidente com a usina de Fukushima, no Japão. A medida atende aos anseios de boa parte da população. No dia 28 de maio, milhares de pessoas se reuniram em Berlim contra as usinas nucleares. Mesmo popular, a decisão tem um preço ambiental. Em um país com poucas opções energéticas como a Alemanha, desligar os reatores deve significar queimar mais carvão e gás natural nas usinas termelétricas do país. Isso aumentaria as emissões dos gases responsáveis pelas mudanças climáticas, a maior ameaça ecológica de hoje.

O dilema alemão mostra como é complexa a busca por energia em um mundo que consome cada vez mais, e enfrenta constrangimentos ambientais. Não existem soluções ideais. Nem entre as fontes consideradas mais limpas. Usinas hidrelétricas enfrentam resistências ambientais por seus impactos nos rios e nas florestas. A energia solar ainda depende de subsídios. As usinas eólicas usam grandes áreas e podem afetar aves migratórias. Diante da ameaça do clima, os países terão de, em alguns casos, assumir algum sacrifício ambiental. E, na falta de uma solução perfeita, distribuir a geração de energia em várias fontes diferentes. "Assim você dilui o impacto de todas elas", diz o alemão Mario Tobias, secretário-geral do Instituto para Estudos Avançados de Sustentabilidade, sediado na cidade de Potsdam.

O Brasil está em uma posição mais confortável do que a maioria dos países do mundo. Mas não fica isento de decisões difíceis. A mais debatida delas hoje é a usina hidrelétrica de Belo Monte. Na semana passada, o Ibama autorizou a construção da hidrelétrica, apesar das críticas dos ambientalistas. Por um lado, a usina produz energia com baixas emissões poluentes. Em compensação, ela vai alterar o curso do rio e poderá alimentar o desmatamento na região. Essa derrubada da floresta é a principal contribuição brasileira para o aquecimento global. Para alguns especialistas, qualquer grande obra gera alterações ambientais. "Há impacto na instalação de qualquer usina energética", afirma o físico Luiz Pinguelli Rosa, diretor da pós-graduação em engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. "Mas construir uma barragem é melhor do que queimar carvão ou gás. No Brasil, há uma burrice endêmica contra a hidrelétrica."

Uma alternativa para o país é aproveitar melhor o potencial das usinas de cana para também gerar eletricidade. Elas podem queimar a palha e o bagaço da cana, geralmente usados para cobrir o solo ou produzir adubo. Se usadas para gerar energia, essas fontes orgânicas não contribuem para o aquecimento global. Isso porque o gás carbônico emitido pela queima da palha e do bagaço é compensado pelo que a planta retira do ar enquanto cresce. É a mesma lógica que se faz do etanol dos carros, também derivado da cana, um combustível que não contribui para o aquecimento global.

Um novo estudo feito pela União da Indústria de Cana-de-Açúcar (Única) mostra que apenas 100 das 438 usinas de cana brasileiras produzem também energia elétrica. Segundo o presidente da entidade, Marcos Jank, se todo o potencial energético ocioso do setor fosse explorado, as usinas gerariam, até 2015, um adicional de energia ao país equivalente a uma nova Itaipu. "Em 2020, poderíamos produzir o equivalente a três Belo Montes", afirma Jank. Atualmente, a eletricidade da cana é responsável por 2% da produção brasileira. Se recebesse mais investimentos, essa participação passaria a 15% ao final da década. O desafio é estimular a expansão da cana sem incentivar novos desmatamentos para o cultivo em remanescentes de cerrado, como em Goiás e em Mato Grosso do Sul. As áreas disponíveis para aumentar os canaviais estão se esgotando. O Brasil, assim como o planeta, ficou pequeno.

Cite três fontes energéticas consideradas como as mais limpas e comente o porquê de estas não serem consideradas 100% limpas, ou seja, descreva os impactos ambientais causados pela implementação desses tipos de usinas.

a) Diante dos valores da entalpia de combustão de cada um dos combustíveis citados na tabela abaixo e também dos produtos gerados pela combustão destes, discuta quais deles gerariam mais e menos impacto ao meio ambiente e quais são os possíveis impactos ambientais que eles poderiam gerar.
b) Elabore uma dissertação, discutindo a questão de "não existir nenhuma fonte de energia 100% limpa". Se possível, discuta com seus professores de química e de redação sobre sua dissertação.

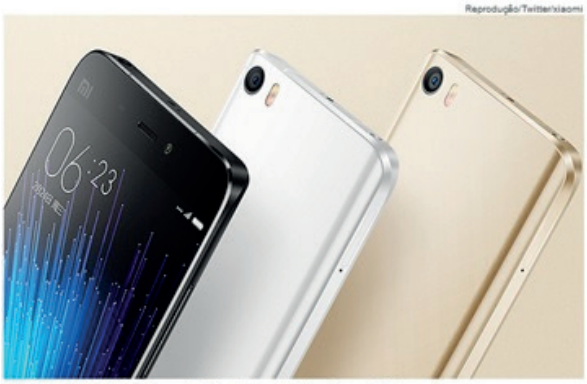
Tabela 3. Valores da entalpia de combustão de alguns combustíveis

Combustível	Fórmula Molecular	ΔH_c° (kJ/mol)
Carbono (carvão)	C (s)	-393.5
Metano (gás natural)	CH_4 (g)	-802
Propano (componente do gás de cozinha)	C_3H_8 (l)	-2220
Octano (componente da gasolina)	C_8H_{18} (l)	-5471
Etanol (álcool)	C_2H_5OH (l)	-1368
Hidrogênio	H_2 (g)	-286

4.2 Eletroquímica

Problematizando

Número de smartphones em uso no Brasil chega a 168 milhões, diz estudo



Número de smartphones chegará a 168 milhões em maio, afirma a FGV

DE SÃO PAULO

15/04/2016 ⊙ 14h49

De acordo com a reportagem acima, publicada no *site* do jornal *Folha de S. Paulo*, uma pesquisa realizada pela Fundação Getúlio Vargas anunciou que, em maio de 2016, o Brasil atingiria o marco de 168 milhões de *smartphones* em uso. Isso representa uma alta de 9% em relação ao ano anterior, e a expectativa é que, até 2018, o número de *smartphones* chegue a 236 milhões. O estudo mostra ainda que há mais *smartphones* do que computadores, no Brasil, e somando o uso de ambos os aparelhos, a densidade de dispositivos conectados à internet é de 1,6 aparelhos para cada habitante do país.

Os dispositivos eletrônicos, como *tablets*, *notebooks* e, sobretudo, os *smartphones*, estão muito presentes em nossa vida cotidiana e nos permitem realizar uma série de atividades nunca antes imaginadas, desde simples ligações até pagamento de contas pela internet. Porém, qualquer usuário sabe que todo *smartphone* precisa de uma peça fundamental para funcionar: a bateria. Você sabe como a bateria é capaz de produzir energia elétrica para o funcionamento desses equipamentos? Por que é possível recarregar uma bateria de celular e não uma pilha comum?

Compreendendo e discursando

Essas e outras perguntas podem ser respondidas através do estudo de um ramo da química denominado **eletroquímica**. Essa área envolve as **transformações químicas** que ocorrem pela **transferência de elétrons** entre espécies reagentes. Por

meio desses estudos, poderemos analisar e compreender como a energia, particularmente a elétrica, se transforma durante as reações químicas.

4.2.1 Transformações químicas e energia elétrica

São inúmeros os processos químicos e bioquímicos que envolvem a **transferência de elétrons**. Por exemplo, o uso de pilhas e baterias para suprir a eletricidade em aparelhos de uso cotidiano, a deterioração de alguns objetos metálicos devido à corrosão e, até mesmo, a compreensão de processos vitais como a respiração e a produção de energia para as células.

Todas essas transformações pressupõem a mudança do número de elétrons dos átomos ou íons incluídos nesses processos e são possíveis por meio da transferência de elétrons entre as espécies químicas. As reações químicas que implicam a transferência de elétrons são denominadas **reações de oxirredução** ou **redox**.

4.2.2 Reações de oxirredução

Se colocarmos um prego em uma solução aquosa contendo sulfato de cobre (II), perceberemos que, após algum tempo, o prego é recoberto por uma substância avermelhada; já a solução que era azulada ficará praticamente incolor. Você saberia explicar o que aconteceu?

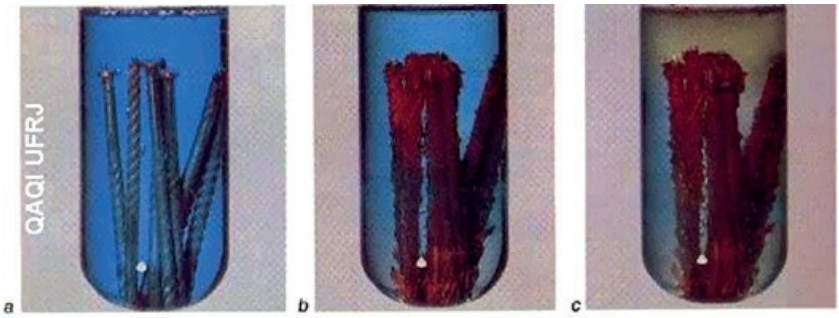


Figura 4. Evolução da reação entre pregos de ferro e uma solução aquosa de sulfato de cobre (II) com o passar do tempo
Fonte: <http://quimicaensinada.blogspot.com.br/2014/03/reacao-de-simples-troca-ou-de.html>. Acesso em: 26 jul. 2016.

Na **Figura 4**, podemos notar três momentos distintos, conforme a reação de oxirredução ocorre. Na parte "a", temos a situação inicial com os pregos de ferro apresentando brilho metálico característico e a solução com coloração azul tipicamente característica dos íons Cu^{2+} hidratados. Conforme o tempo passa, percebemos

o depósito sólido vermelho sobre os pregos, enquanto a parte "c" já mostra a solução quase completamente sem a coloração azul. Essas duas evidências indicam justamente a transformação dos íons cobre presentes na solução em cobre metálico. Dizemos, então, que essa é uma reação de oxirredução: mas como houve a transferência de elétrons? Vamos entender melhor esse processo.

O processo no qual uma espécie química **perde elétrons** é chamado **oxidação**, ao passo que o processo inverso, no qual uma espécie **recebe elétrons**, é chamado **redução**.

A OXIDAÇÃO envolve a perda de elétrons | **A REDUÇÃO envolve o ganho de elétrons**

É importante lembrar que a oxidação e a redução sempre acontecem de forma associada: à medida que uma espécie (íon ou átomo) perde elétrons, outra espécie química recebe esses elétrons, de modo que o **número total de elétrons transferidos permanece constante.**

Embora as reações ocorram simultaneamente, podemos escrevê-las separadamente, na forma de semirreações, a fim de facilitar a compreensão dos processos de transferência de elétrons entre as espécies. Em nosso exemplo anterior, o ferro metálico perdeu dois elétrons, sofrendo oxidação e transformando-se em $Fe^{2+}(aq)$; já os íons $Cu^{2+}(aq)$ receberam dois elétrons e se reduziram a cobre metálico. As semirreações que representam esses processos são dadas pelas equações:

$Fe(s) \rightarrow 2\ e^- + Fe^{2+}(aq)$: **oxidação**

$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$: **redução**

Podemos representar a reação que ocorre entre o ferro e o cobre pela seguinte equação global:

$$Fe(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Dizemos que, nessa reação, o ferro atua como **agente redutor**, pois transfere elétrons para os íons Cu^{2+}, provocando sua redução a Cu(s). Por sua vez, os íons $Cu^{2+}(aq)$ atuam como **agentes oxidantes**, porque retiram elétrons do Fe(s), causando sua oxidação a $Fe^{2+}(aq)$. Note que, nesse processo, a espécie redutora (Fe) sofre oxidação e tem seu número de elétrons reduzido, já a espécie oxidante (Cu^{2+}) sofre redução e tem seu número de elétrons aumentado.

É importante destacar que uma mesma substância pode atuar como agente oxidante ou agente redutor, dependendo da reação química da qual participa. Logo, não é correto pensar que uma espécie é redutora ou oxidante em si mesma, mas em relação à outra substância com a qual interage. De maneira geral, podemos afirmar que

OXIDANTE é a espécie que provoca a oxidação.

REDUTOR é a espécie que provoca a redução.

Analisando a equação global apresentada anteriormente, podemos compreender o que aconteceu com o prego, quando colocado em solução com sulfato de cobre. Os átomos de ferro metálico presentes no prego perdem elétrons e se oxidam, formando cátions ferrosos (Fe^{2+}), os quais ficam dispersos na solução; à medida que a reação prossegue, o ferro metálico vai sendo corroído e se transformando em íons ferro. Enquanto isso, os cátions de cobre (Cu^{2+}) responsáveis pela coloração azul da solução recebem os elétrons provenientes da oxidação do ferro e se reduzem a cobre metálico com coloração avermelhada, que fica depositado na superfície do prego.

Porém, você pode estar se perguntando: como saber se houve transferência de elétrons em uma reação química, analisando apenas sua equação? Para conseguir responder a essa pergunta, precisaremos compreender o conceito de *número de oxidação*.

4.2.3 Número de oxidação (NOX)

Em um átomo neutro, o número de elétrons (carga negativa) é igual ao número de prótons (carga positiva), de modo que o balanço de cargas é zero. Em um processo de transferência de elétrons, os átomos podem perder ou ganhar elétrons, sofrendo assim uma **variação de sua carga elétrica**. De maneira geral, o **número de oxidação** (Nox) é um número que corresponde à carga elétrica real ou carga elétrica parcial de um átomo em determinada espécie química.

Para constatar se houve transferência de elétrons em uma reação química e identificar as espécies que são oxidadas ou reduzidas, precisamos verificar o que ocorre com o número de oxidação das espécies antes e depois do processo. Para isso, existem algumas regras bastante simples que permitem determinar ou calcular o número de oxidação das espécies.

Antes de enumerar as regras para determinação do Nox, é preciso lembrar que:

- Em um composto iônico, o Nox corresponde à própria carga elétrica real do íon monoatômico:

Composto:	NaCl	AlF_3
Nox:	+1 -1	+3-1

- Em substâncias moleculares, o Nox corresponde à carga elétrica parcial de um átomo em uma molécula. Em ligações covalentes apolares, não há deslocamento da densidade eletrônica e, portanto, não há a formação de carga parcial. Em ligações covalentes polares, ocorre o deslocamento da densidade eletrônica em função da diferença de eletronegatividade entre os elementos envolvidos e, consequentemente, há a formação de cargas elétricas parciais. Nesses casos, o número de oxidação de cada elemento em uma molécula dependerá do "saldo" de densidade de carga resultante:

Para se evitar esse processo mais complexo e trabalhoso, as regras a seguir possibilitam determinar o número de oxidação de uma maneira bastante simples, sem que seja necessário construir as fórmulas eletrônicas das espécies químicas.

REGRAS PARA DETERMINAÇÃO DO NOX

1. Em substâncias simples, o Nox é sempre zero. *Exemplos*: Fe, Cu, He, F_2, O_2, O_3 etc.
2. O Nox do hidrogênio é sempre +1.
   Exceto nos hidretos metálicos (p.ex. NaH), que é -1.
3. O Nox do oxigênio é sempre -2
   Exceto no peróxido (p.ex. H_2O_2), que é -1; nos superóxidos (p.ex. Na_2O_4) que é -1/2; no fluoreto (OF_2), que é +2.
4. Os halogênios em *compostos binários* têm Nox -1. *Exemplos*: HCl, $MnBr_2$, CF_4.
5. Elementos da Família IA formam íons com Nox +1. *Exemplos*: Na^+, K^+, Li^+
6. Elementos da Família IIA formam íons com Nox +2. *Exemplos*: Ca^{2+}, Be^{2+}, Mg^{2+}
7. Alguns íons têm Nox fixo. *Exemplos:* Al^{+3}, Zn^{+2}, Ag^{+1}, NH_4^+.
8. Alguns íons* têm Nox variável. *Exemplos*: Cu^+, Cu^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}.
9. A soma dos Nox de todos os átomos de qualquer espécie química *neutra* sempre será igual a zero.
   *Para demais íons, consulte uma tabela

EXERCÍCIO RESOLVIDO

A. *Qual o Nox do manganês (Mn) no permanganato de potássio ($KMnO_4$)?*

1º. Escreva o Nox conhecido (fixo) de cada elemento:

K é +1; O é -2.

2º. Multiplique os Nox pelos índices referentes à quantidade de cada elemento na substância:

para o K→ +1 x 1; para o O→ -2 x 4= -8.

3º. Some os Nox de todos os elementos e iguale à carga da espécie química (nesse caso, é zero, pois a substância é neutra):

$(+1) + Nox_{Mn} + (-8) = 0$

4º. Resolva a equação e encontre o valor do Nox do elemento desconhecido:

Nox_{Mn}= 8-1→ **Nox_{Mn} = +7**

B. *Qual o Nox do crômio (Cr) no íon dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$)?*

1º. Escreva o Nox conhecido (fixo) de cada elemento:

Oxigênio é -2.

2º. Multiplique os Nox pelos índices referentes à quantidade cada elemento na substância:

para O→ -2 x 7= -14; para o Cr→ Nox_{Cr} x 2

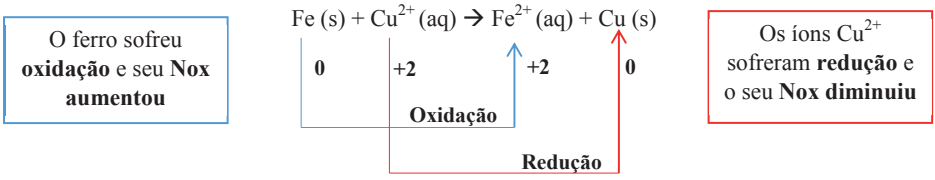
3º. Some os Nox de todos os elementos e iguale à carga da espécie química (neste caso é -2, pois se trata de um íon):

$2 \times Nox_{Cr} + (-14) = -2$

4º. Resolva a equação e encontre o valor do Nox do elemento desconhecido:

Nox_{Cr}= +6

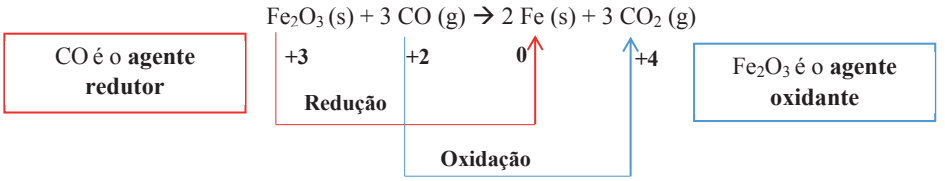
Agora que sabemos determinar o Nox dos elementos em diversas substâncias, podemos relacionar essa grandeza com os processos de oxidação e redução vistos anteriormente. No exemplo do prego em solução de sulfato de cobre (II), temos que:



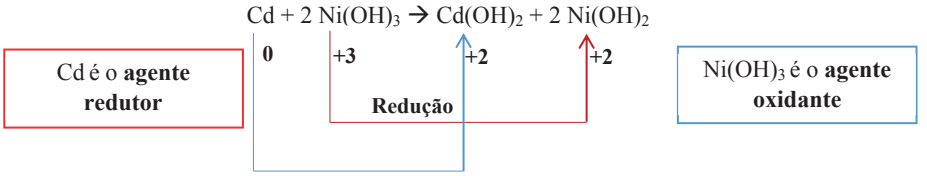
Como vimos, o número de oxidação está relacionado à carga dos elementos em uma substância. Assim, se, em uma reação química, houver o **aumento do número de oxidação** de certo elemento, isso indica que houve o **aumento de sua carga**, o que equivale à **perda de elétrons**, ou seja, essa espécie sofreu **oxidação**. Por outro lado, se houver **a diminuição do número de oxidação**, significa que ocorreu uma **diminuição da carga**, portanto, a espécie **ganhou elétrons**, isto é, sofreu **redução**.

Vejamos agora outros exemplos de reações de oxirredução com base nos conceitos estudados até o momento.

A produção de ferro nas usinas siderúrgicas ocorre em fornos com elevadas temperaturas em que o trióxido de ferro (Fe_2O_3), principal componente da hematita, é reduzido pelo monóxido de carbono (CO), formando o ferro gusa e liberando gás carbônico (CO_2). A reação pode ser representada por:



A equação que representa a reação envolvida no funcionamento das baterias recarregáveis de níquel/cádmio é dada por:



Argumentando

8. (Furg-RS) No filme "Erin Brokovich", do diretor Steven Sodenberg, a personagem principal, vivida por Julia Roberts, participa de uma causa jurídica envolvendo a contaminação de uma extensa área por cromo hexavalente. A semirreação que descreve corretamente a oxidação do cromo trivalente em cromo hexavalente é:

a) $Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr^{6+}$
b) $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$
c) $Cr \rightarrow Cr^{6+} + 6e^-$
d) $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+} + 3e^-$
e) $Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$

9. (UFRN) Nas operações de policiamento (blitz) em rodovias, o "bafômetro" – tubo contendo uma mistura de dicromato de potássio ($\mathbf{K_2Cr_2O_7}$) e sílica umedecida com ácido sulfúrico ($\mathbf{H_2SO_4}$) – é usado para medir a quantidade de etanol ($\mathbf{C_2H_5OH}$) presente no ar exalado por uma pessoa que ingeriu bebida alcoólica. A reação do álcool com os reagentes mencionados é expressa pela equação descrita abaixo:

$$2\ CH_3CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ CH_3COOH + 2\ CrSO_4 + 2\ K_2SO_4 + 5\ H_2O$$

De acordo com a equação, pode-se afirmar que o etanol sofre um processo de:

a) Oxidação pelo $K_2Cr_2O_7$
b) Oxidação pelo H_2SO_4
c) Redução pelo $K_2Cr_2O_7$
d) Redução pelo H_2SO_4

4.2.4 Células eletroquímicas

Nas seções anteriores, estudamos os aspectos gerais das reações de oxirredução, as quais envolviam a transferência de elétrons entre uma espécie redutora e outra oxidante. Veremos agora que tais reações podem ser usadas com diferentes finalidades, por exemplo, podemos produzir corrente elétrica com o uso de **pilhas e baterias** ou, até mesmo, usar corrente elétrica para forçar a ocorrência de uma reação redox, processo este que se dá na **eletrólise** e que tem diferentes aplicações.

Ao final desta seção, poderemos compreender como funcionam as pilhas e baterias de aparelhos eletrônicos como os *smartphones* citados no início do capítulo, além disso, discutiremos também sobre o descarte adequado desses materiais.

Uma **célula (ou cela) eletroquímica** é um sistema no qual acontece uma reação de oxirredução. Como vimos, essas reações implicam a troca de elétrons e isso pode acontecer de forma espontânea, quando as espécies naturalmente mudam de estado de oxidação ou podem ser não espontâneas, sendo necessário forçar sua ocorrência. Nesse sentido, as células eletroquímicas podem ser divididas em dois tipos:

- Célula galvânica (ou voltaica): dispositivo no qual ocorre uma **reação espontânea** de oxirredução e permite a **geração de corrente elétrica** como, por exemplo, as **pilhas e baterias**.
- Célula eletrolítica (ou cuba eletrolítica): envolve o **uso de corrente elétrica** para forçar uma reação de oxirredução **não espontânea**. A reação verificada nesse dispositivo é chamada **eletrólise**.

Veremos, a seguir, a composição e funcionamento das pilhas e baterias e, posteriormente, estudaremos o processo de eletrólise.

4.2.5 Pilhas

As pilhas são dispositivos nos quais a energia proveniente de reações químicas pode ser convertida em energia elétrica. Hoje sabemos que a produção de corrente elétrica decorre da energia química armazenada nos átomos constituintes das substâncias que participam da reação de oxirredução. Entretanto, já foram propostas diferentes explicações para justificar a ocorrência de eletricidade.

A pilha elétrica surgiu em 1799/1800, com os estudos do físico italiano **Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta** (1745-1827). Na época, diversos experimentos acerca da eletricidade estavam sendo concretizados como, por exemplo, a comprovação da existência de "eletricidade animal" por **Luigi Galvani** (1737-1798), ao realizar testes com rãs dessecadas. Volta, por sua vez, buscava em seus experimentos evidências de que os metais poderiam gerar eletricidade artificial. A pilha de Volta, como ficou conhecida, consistia em uma coluna composta por discos de cobre ou prata e de zinco intercalados com material poroso impregnado de solução ácida. Devido à importância dos trabalhos de Volta para o desenvolvimento da eletroquímica, atualmente, a unidade do Sistema Internacional para o potencial elétrico é nomeado em sua homenagem como volt.

Figura 5. Alessando Volta (1745-1827)
Fonte: Domínio Público.

Na **Figura 6**, é apresentado o dispositivo desenvolvido por Volta para a geração de energia elétrica denominado **cela voltaica ou galvânica**. De fato, a cela voltaica construída por Volta era composta por metais empilhados, daí a popularização do nome pilha para esses dispositivos.

Figura 6. Dispositivo desenvolvido por Alessandro Volta exposto no museu Como, Itália Fonte: Wikipedia.

Apesar da imensa contribuição para o desenvolvimento das pesquisas acerca da geração de energia elétrica por meio de celas voltaicas, o dispositivo de Volta apresentava uma série de desvantagens práticas, tais como: geração de gases tóxicos, tempo de vida útil pequeno, dispositivo muito grande e pouco usual.

Em 1836, o químico e meteorologista **John Frederick Daniell** (1790-1845), baseado no trabalho de Volta, desenvolveu outro dispositivo que não utilizava soluções ácidas, não gerava gases tóxicos e tinha um tempo de vida útil consideravelmente maior.

Figura 7. John Daniell (1745-1827)
Fonte: Domínio Público.

A **pilha de Daniell**, como ficou conhecida, é constituída por dois compartimentos chamados de semicélulas eletrolíticas. Em uma delas há um eletrodo[37] de zinco metálico imerso em uma solução aquosa de sulfato de zinco ($ZnSO_4$), que é um eletrólito[38]. A outra semicélula contém um eletrodo de cobre metálico imerso em uma solução de sulfato de cobre ($CuSO_4$). Os dois eletrodos são unidos externa-

[37] Condutor metálico que entra em contato com eletrólitos em uma cuba eletrolítica.

[38] Substância que deve ser dissolvida para formar uma solução que conduz eletricidade.

mente por um fio condutor e as duas soluções eletrolíticas por um aparato chamado ponte salina (**Figura 8**).

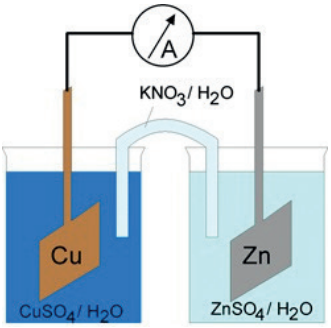


Figura 8. Representação da Pilha de Daniell
Fonte: GNU Free Documentation License.

Nas células eletroquímicas, os eletrodos recebem denominações diferentes, dependendo do processo envolvido. De forma que:

O eletrodo no qual ocorre a **oxidação** é chamado **ânodo.**

O eletrodo no qual ocorre a **redução** é chamado **cátodo.**

Na **pilha**, por convenção, o **ânodo** é o polo **negativo** e o **cátodo** é o polo **positivo**.

Para verificar a passagem de corrente, pode-se ligar à cuba eletrolítica um voltímetro (que mede a diferença de potencial) ou uma lâmpada.

Primeiramente vamos analisar as semicélulas da pilha de Daniel, de maneira separada, e em seguida, com o circuito fechado, para compreender melhor seu funcionamento.

O ELETRODO DE ZINCO

É constituído por uma placa de zinco metálico, representada por Zn^0 (s), mergulhada em uma solução aquosa de um sal de zinco, como o sulfato de zinco ($ZnSO_4$). Essa solução contém íons Zn^{2+}(aq) e SO_4^{2-}(aq), no entanto, apenas os cátions participam ativamente do processo de oxirredução.

Antes de o circuito elétrico ser fechado, estão presentes na semicélula os átomos de zinco da placa metálica [Zn^0(s)] e os cátions zinco da solução [Zn^{2+}(aq)]. Nessas condições, podem acontecer dois processos:

- - o zinco metálico pode perder dois elétrons, transformando-se em cátion zinco e sofrendo uma oxidação. Essa reação é representada pela seguinte equação:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

- - o cátion zinco, da solução, pode receber dois elétrons do zinco metálico e se transformar em zinco metálico, sofrendo uma redução representada por:

$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$

O eletrodo de cobre

É formado por uma placa de cobre metálico, representada por $Cu^0(s)$, mergulhada em uma solução aquosa de um sal de cobre, como o sulfato de cobre ($CuSO_4$). Essa solução contêm íons $Cu^{2+}(aq)$ e $SO_4^{2-}(aq)$, contudo, apenas os cátions participam ativamente do processo de oxirredução. De forma análoga ao que se dá no eletrodo de zinco, no eletrodo de cobre podem ocorrer as seguintes transformações:

$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$ *Oxidação*

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ *Redução*

Assim que o circuito elétrico é fechado, estabelece-se a passagem de corrente elétrica pelo fio condutor e o voltímetro marca uma diferença de potencial de 1,10 V entre os eletrodos. Nota-se ainda que o fluxo de elétrons é no sentido do eletrodo de zinco para o eletrodo de cobre.

Observando o sistema após algum tempo, perceberemos as seguintes mudanças:

- a placa de zinco começará a ser corroída, diminuindo sua massa;
- a placa de cobre terá sua massa aumentada;
- a intensidade da cor da solução de cobre (azul) será menor que no início do processo.

Você saberia explicar essas mudanças observadas no sistema?
Por que a placa de zinco é corroída? Quais as reações químicas envolvidas?
Por que a massa da placa de cobre aumenta? Que processo químico explica esse fenômeno?
Qual espécie se oxidou e qual se reduziu?

4.2.6 Funcionamento da pilha de Daniell

No momento em que o circuito é fechado, inicia-se um processo de oxirredução. Cada átomo de zinco metálico perde dois elétrons e se transforma em íon zinco, ou seja, o zinco da placa metálica sofre oxidação e a reação pode ser representada por:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ *semirreação de oxidação*

Por sua vez, os elétrons podem ser transferidos para os cátions $Cu^{2+}(aq)$, que são reduzidos a cobre metálico. Assim, tem-se um processo de redução no eletrodo de cobre, o qual pode ser representado por:

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ *semirreação de redução*

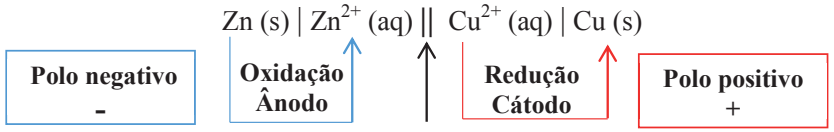
É importante notar que todos os elétrons providentes da oxidação do zinco estão envolvidos na redução do cobre, de forma que haja a **conservação da carga elétrica**. Dessa maneira, a equação global que representa a reação de oxirredução ocorrida na pilha de Daniell é dada por:

$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

Após algum tempo de funcionamento, perceberemos que a transformação de zinco metálico em íons zinco implicará a corrosão dessa placa e, consequentemente, a diminuição de sua massa. Por outro lado, o cobre metálico que vai sendo formado se deposita na placa de cobre, aumentando sua massa. Além disso, a transformação de íons cobre em cobre metálico pressupõe o consumo desses íons e a diminuição de sua concentração na solução, de sorte que a intensidade da cor da solução diminui.

Com o funcionamento da pilha, a solução do eletrodo de zinco começa a ficar mais concentrada com íons zinco, enquanto a solução do eletrodo de cobre fica menos concentrada em íons cobre. O acúmulo de cargas elétricas nas soluções é evitado pela **ponte salina**. Geralmente, ela é formada por um tubo de vidro recurvado preenchido com material gelatinoso e contendo alta concentração de um sal que não interfira no processo e que possua íons com boa mobilidade. Por exemplo, se o KCl for usado, o excesso de cátions em um dos compartimentos é compensado pela migração de íons Cl^- provenientes da ponte salina em direção a esse compartimento. De forma semelhante, o excesso de ânions em uma semicélula é compensado pela migração de íons K^+ provenientes da ponte salina em direção a essa semicélula. Assim, a presença da ponte salina permite que a pilha continue funcionando, durante o processo de oxirredução, e que haja produção de corrente elétrica.

Existe uma convenção para representar de maneira esquemática uma célula galvânica. No caso da pilha de Daniell, a representação é:



Argumentando

10. Na pilha, $Ni|Ni^{2+}||Ag^{+}|Ag$, os metais estão imersos em solução aquosa de 0,1 mol/L de seus respectivos nitratos, à 25ºC.
Determine:

a) A equação global da pilha;
b) O sentido do fluxo de elétrons.
c) Explique como sabemos se essa pilha é ou não constituída por uma ponte salina e comente sobre sua função para o funcionamento da pilha.

4.2.7 Potencial-padrão de eletrodo

No exemplo da pilha de Daniell, verificou-se que os íons cobre sofrem redução e o zinco metálico sofre oxidação. Essa reação de oxirredução é espontânea e responsável pela geração da corrente elétrica, ou seja, pelo fluxo ordenado de elétrons do ânodo para o cátodo. Porém, podemos nos perguntar: por que o eletrodo de zinco oxidou e o de cobre não? Por que os íons de cobre sofreram redução e o zinco sofre oxidação? É possível prever qual espécie irá oxidar e qual irá reduzir? Como saber se uma reação de oxirredução é espontânea?

Bom, para respondermos tais questões, teremos que entender um conceito muito importante: o **potencial-padrão de uma semicélula eletroquímica**.

É possível classificar as espécies químicas em função do seu **poder redutor ou oxidante** em relação a um padrão de referência. Essa ordenação permite organizar as espécies em tabelas e assim prever a espontaneidade das reações de oxirredução.

A IUPAC[39] estabeleceu o **eletrodo de hidrogênio como o eletrodo-padrão** (ou normal) e atribuiu, arbitrariamente, seu potencial igual a zero volt (0,0 V). Esse eletrodo é formado por uma solução com concentração de H^{+} igual a 1 mol/L e pressão de H_2 igual a 1 atm e 25 ºC. Desse modo, experimentalmente, são montadas pilhas de diversos elementos em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio e se realizam as medidas das voltagens. Pode-se definir o **potencial de eletrodo-padrão** como a diferença de potencial entre um elemento em uma solução de seus íons na concentração de 1 mol/L e o eletrodo-padrão de hidrogênio, conforme ilustrado na **Figura 9**.

[39] União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry).

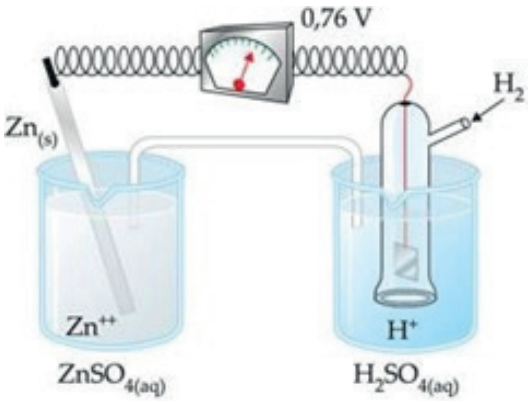


Figura 9. Representação da Pilha de Daniell com a utilização do eletrodo-padrão de hidrogênio
Fonte: Domínio Público.

Com base no eletrodo-padrão de hidrogênio como referencial, são construídas tabelas com os valores dos potenciais de eletrodo-padrão de diversos elementos. Os potenciais-padrão podem ser de redução ou de oxidação. O **potencial-padrão de oxidação** indica a tendência de determinado elemento em sofrer oxidação. Já o **potencial-padrão de redução** indica a tendência de determinado elemento em sofrer redução.

Veja na **Figura 10** uma tabela com os valores de alguns potenciais-padrão de redução e de oxidação.

Potenciais-padrão de redução e de oxidação

Potenciais de redução						Potenciais e oxidação
−3,045	Li	⇌	Li^{1+}	+	$1e^-$	+3,045
−2,925	Rb	⇌	Rb^{1+}	+	$1e^-$	+2,925
−2,924	K	⇌	K^{1+}	+	$1e^-$	+2,924
−2,923	Cs	⇌	Cs^{1+}	+	$1e^-$	+2,923
−2,92	Ra	⇌	Ra^{2+}	+	$2e^-$	+2,92
−2,90	Ba	⇌	Ba^{2+}	+	$2e^-$	+2,90
−2,89	Sr	⇌	Sr^{2+}	+	$2e^-$	+2,89
−2,87	Ca	⇌	Ca^{2+}	+	$2e^-$	+2,87
−2,71	Na	⇌	Na^{1+}	+	$1e^-$	+2,71
−2,375	Mg	⇌	Mg^{2+}	+	$2e^-$	+2,375
−1,87	Be	⇌	Be^{2+}	+	$2e^-$	+1,87
−1,66	Aℓ	⇌	$Aℓ^{3+}$	+	$3e^-$	+1,66
−1,18	Mn	⇌	Mn^{2+}	+	$2e^-$	+1,18
−0,76	Zn	⇌	Zn^{2+}	+	$2e^-$	+0,76
−0,74	Cr	⇌	Cr^{3+}	+	$3e^-$	+0,74
−0,48	S^{2-}	⇌	S	+	$2e^-$	+0,48
−0,44	Fe	⇌	Fe^{2+}	+	$2e^-$	+0,44
−0,403	Cd	⇌	Cd^{2+}	+	$2e^-$	+0,403
−0,28	Co	⇌	Co^{2+}	+	$2e^-$	+0,28
−0,24	Ni	⇌	Ni^{2+}	+	$2e^-$	+0,24
−0,14	Sn	⇌	Sn^{2+}	+	$2e^-$	+0,14
−0,13	Pb	⇌	Pb^{2+}	+	$2e^-$	+0,13
−0,036	Fe	⇌	Fe^{3+}	+	$3e^-$	+0,036
0,000	$H_2(g) + 2H_2O(ℓ)$	⇌	$2H_3O^{1+}(aq) + 2e^-$			**0,000**
+0,15	Cu	⇌	Cu^{1+}	+	$1e^-$	−0,15
+0,15	Sn^{2+}	⇌	Sn^{4+}	+	$2e^-$	−0,15
+0,337	Cu	⇌	Cu^{2+}	+	$2e^-$	−0,337
+0,40	$2\,OH^{1-}$	⇌	$1/2\,O_2 + H_2O + 2e^-$			−0,40
+0,54	$2I^{1-}$	⇌	I_2	+	$2e^-$	−0,54
+0,77	Fe^{2+}	⇌	Fe^{3+}	+	$1e^-$	−0,77
+0,80	Ag	⇌	Ag^{1+}	+	$1e^-$	−0,80
+0,85	Hg	⇌	Hg^{2+}	+	$2e^-$	−0,85
+0,88	$2OH^{1-}$	⇌	H_2O_2	+	$2e^-$	−0,88
+1,07	$2Br^{1-}$	⇌	Br_2	+	$2e^-$	−1,07
+1,36	$2Cℓ^{1-}$	⇌	$Cℓ_2$	+	$2e^-$	−1,36
+1,41	Au^{1+}	⇌	Au^{3+}	+	$2e^-$	−1,41
+1,50	Au	⇌	Au^{3+}	+	$3e^-$	−1,50
+1,84	Co^{2+}	⇌	Co^{3+}	+	$1e^-$	−1,84
+2,87	$2F^{1-}$	⇌	F_2	+	$2e^-$	−2,87

aumenta o potencial de receber elétrons

força oxidante crescente

força redutora crescente

aumenta o potencial de doar elétrons

Figura 10. Potenciais-padrão de redução e de oxidação.
Fonte: SPENCER; BODNER; RICKARD, 2007.

Analisando a **Figura 10**, podemos compreender o processo de oxirredução ocorrido na pilha de Daniell. Antes de fechar o circuito elétrico, tanto o eletrodo de zinco quanto o de cobre podiam sofrer oxidação ou redução, todavia, estabelecendo-se o circuito, percebemos que o zinco sofreu oxidação e o cobre, redução. A **Figura 10** mostra que o potencial-padrão de redução do cobre (+0,337 V) é muito maior que o potencial de redução do zinco (-0,763 V), evidenciando que o cobre tem maior tendência em sofrer redução. Por outro lado, o eletrodo de zinco tem maior potencial-padrão de oxidação (+0,763V) que o eletrodo de cobre (-0,337V), isto é, apresenta maior tendência em sofrer oxidação. Por essa razão, nessa pilha, o eletrodo de zinco é o ânodo (oxida) e o eletrodo de cobre é o cátodo (reduz).

4.2.8 Força eletromotriz de uma pilha

Não é possível medir isoladamente o potencial-padrão do eletrodo que sofre oxidação (ânodo) ou do que sofre redução (cátodo), pois esses valores são relativos, mas é possível medir a diferença de potencial entre os eletrodos de uma célula galvânica. As medidas, feitas em condições-padrão, são denominadas **diferença de potencial-padrão (ΔE^o)** e fornecem a **força eletromotriz** (fem) de uma pilha.

A fem de uma pilha corresponde à diferença entre os potenciais de redução (ou oxidação) das espécies envolvidas no cátodo e no ânodo. O cálculo pode ser feito com a seguinte equação:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ânodo}$$

Vamos analisar, como exemplo, a pilha de Daniell com cobre e zinco. A representação da célula galvânica é:

$Zn\ (s) \mid Zn^{2+}\ (aq) \parallel Cu^{2+}\ (aq) \mid Cu\ (s)$

As semirreações e os respectivos valores tabelados de potencial de redução são:

$Cu^{2+}\ (aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ $\qquad E^0_{red} = +\ 0{,}36\ V$

$Zn^{2+}\ (aq) + 2\ e^- \rightarrow Zn(s)$ $\qquad E^0_{red} = -\ 0{,}76\ V$

Portanto, a diferença de potencial-padrão para essa célula é:

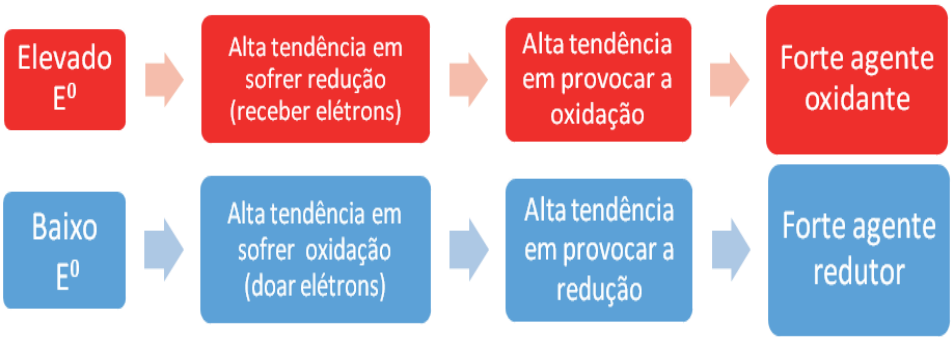
$\Delta E^0 = (E^0_{cátodo}) - (E^0_{ânodo})$

$\Delta E^0 = (+\ 0{,}36) - (-0{,}76) \rightarrow \mathbf{\Delta E^0 = +\ 1{,}10\ V}$

4.2.9 Interpretando os potenciais-padrão de semicélulas

Com base nos valores dos potenciais-padrão de redução e nos processos de oxirredução estudados, é possível fazer algumas considerações importantes que permitem prever a tendência redutora ou oxidante das espécies envolvidas.

De forma simplificada, os esquemas abaixo resumem esses aspectos.



Outro aspecto importante que pode ser previsto com base nos valores da diferença de potencial-padrão é a tendência de uma reação eletroquímica ocorrer de forma espontânea ou não.

Em uma reação de oxirredução **espontânea**, a tendência é que o fluxo de elétrons seja do eletrodo com **menor potencial** de redução para o eletrodo de **maior potencial** de redução. Nesse sentido, calculando a diferença de potencial entre os eletrodos, teremos que:

→ Em uma **reação espontânea** a ΔE^0 **é positiva**.
Por exemplo, a corrosão do ferro por íons cobre (II) é representada por:

$$Fe(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$$

Por meio dos potenciais da semicélulas, a ΔE^0 é dada por**:**
$\Delta E^0 = E^0 (Cu^{2+}/ Cu^0) - E^0(Fe^{2+}/ Fe^0) \rightarrow \Delta E^0 = +0{,}34\ V - (-0{,}44V) \rightarrow$ **$\Delta E^0 = +0{,}78V$**

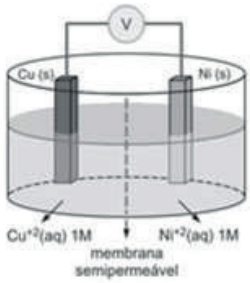
→ Em uma **reação não espontânea**, a ΔE^0 **é negativa**.
Por exemplo, a corrosão do cobre por íons ferro é representada por:

$$Cu(s) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe(s) + Cu^{2+}(aq)$$

Por meio dos potenciais da semicélulas, a ΔE^0 é dada por**:**
$\Delta E^0 = E^0(Fe^{2+}/ Fe^0) - E^0 (Cu^{2+}/ Cu^0) \rightarrow \Delta E^0 = -0{,}44V - (+0{,}34\ V) \rightarrow$ **$\Delta E^0 = -0{,}78V$**

Argumentando

11. (UNESP) Um estudante montou a célula eletroquímica ilustrada na figura, com eletrodos de Cu(s) e Ni(s) de massas conhecidas. A 25ºC e 1atm, quando as duas semicélulas foram ligadas entre si, a célula completa funcionou como uma célula galvânica com $\Delta E = 0,59$ V.



A reação prosseguiu durante a noite e, no dia seguinte, os eletrodos foram pesados. O eletrodo de níquel estava mais leve e o eletrodo de cobre mais pesado, em relação às suas massas iniciais.

Considerando $Cu^{+2}(aq) + 2\ e^{-} \rightarrow Cu(s)$ e $E^{0}red = +0,34$ V, escreva a equação da reação espontânea que ocorre na pilha representada na figura e calcule o potencial de redução da semicélula de Ni^{+2}/Ni. Defina qual eletrodo é o cátodo e qual eletrodo é o ânodo.

4.2.10 Tipos de pilha

Pilhas comerciais e baterias

A pilha de Daniell representa uma forma simplificada de identificar os processos químicos que acontecem em uma pilha, no entanto, seu uso é limitado, pois não oferece praticidade de uso e nem pode fornecer uma corrente elétrica satisfatória por um tempo. Em nosso dia a dia, usamos diversos dispositivos que dependem de diferentes tipos de pilhas e baterias, como a pilha comum, a pilha alcalina, baterias recarregáveis, entre outras. Vamos agora analisar alguns detalhes e componentes dessas pilhas comerciais.

Como vimos, a **pilha** é um dispositivo constituído por dois eletrodos arranjados de forma a produzir corrente elétrica. Já a **bateria** é constituída por um conjunto de duas ou mais pilhas conectadas em série ou paralelo, também com o intuito de produzir energia elétrica.

Pilha comum

Também é conhecida como pilha seca ou pilha de **Leclanché**, em homenagem ao químico que a desenvolveu. É constituída por uma pasta escura e úmida de cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de zinco (ZnCl), que fazem o papel da ponte salina, envolvida por uma placa de zinco que constitui o ânodo da pilha. No centro dessa pasta, há um bastão de grafite que permite a condução dos elétrons até o cátodo, o qual é formado por uma mistura de carvão em pó e dióxido de manganês (MnO_2). Uma representação dessa pilha pode ser observada na **Figura 11**.

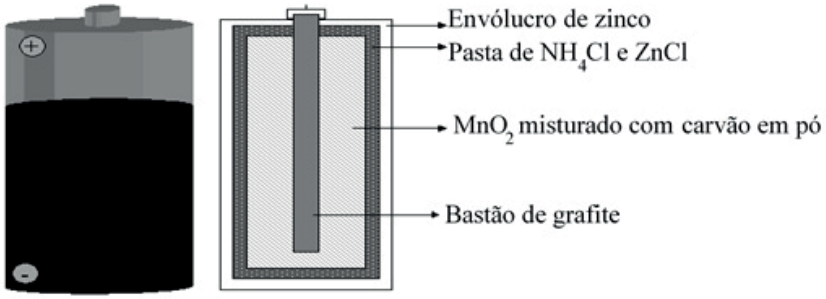


Figura 11. Representação dos componentes de uma pilha comum (Fora de escala e cores fantasia)
Fonte: Elaborada pelos autores.

As reações que se dão nessa pilha são complexas, porém, simplificadamente, podemos representar a reação principal por meio da seguinte equação:

$$Zn(s) + 2\ MnO_2(aq) + 2\ NH_4Cl(aq) \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2(aq) + 2\ MnOOH(s)$$

Normalmente, a voltagem dessa pilha é de 1,5 V e ela não é muito adequada para aparelhos de alta potência. Além disso, algumas reações químicas secundárias podem diminuir a vida útil da pilha, como o acúmulo de amônia gasosa, ao redor do cátodo, a qual pode dificultar a passagem de íons, diminuindo a produção de corrente e, consequentemente, a voltagem da pilha.

Pilha alcalina

A pilha alcalina apresenta constituição semelhante à pilha comum e surgiu como uma forma de aprimorá-la. Os eletrodos são os mesmos: a diferença é que a pasta escura é composta agora por hidróxido de potássio (KOH) e óxido de zinco (ZnO), o que torna essa pilha altamente cáustica (básica).

A reação global para a pilha alcalina é representada pela seguinte equação:

$$Zn(s) + 2\ MnO_2(aq) + H_2O(l) \rightarrow Zn(OH)_2(aq) + Mn_2O_3(s)$$

Essa pequena modificação confere durabilidade à pilha alcalina (de cinco a oito vezes) maior que a pilha comum, além de maior fornecimento de corrente elétrica e um potencial de 1,5V praticamente constante.

Bateria de íon lítio[40]

Esse tipo corresponde às baterias dos aparelhos eletrônicos mais modernos como os *smartphones*, *tablets* e *notebooks*. Por serem leves e apresentarem potencial entre 3,0 e 3,5 V, são comumente utilizadas em dispositivos portáteis.

O funcionamento desse tipo de bateria é bastante complexo. O cátodo e o ânodo são formados por estruturas lamelares, nas quais os átomos são dispostos em lâminas e há espaços disponíveis para o transporte de íons (Li^+) e elétrons entre os planos. Todavia, de modo geral, podemos representar a reação envolvida nessas baterias por meio da seguinte equação global:

$$2\ Li(s) + 1\ I_2(s) \rightarrow 2\ LiI(s)$$

O processo de descarga envolve a migração de íons lítio do ânodo para o cátodo; tal processo é reversível e a aplicação de corrente contínua possibilita recarregar a bateria.

Diversos outros exemplos de baterias podem ser (ou já foram) encontradas no mercado, como as baterias recarregáveis de chumbo e óxido de chumbo usadas no funcionamento da parte elétrica de automóveis e em alguns equipamentos elétricos; as baterias de níquel e cádmio que estavam presentes nos primeiros aparelhos celulares e em pilhas cilíndricas recarregáveis; as baterias de hidreto metálico e óxido de níquel mais leves, duradouras e menos tóxicas que as de cádmio, também empregadas em aparelhos eletrônicos, mas com pouco comércio, devido ao elevado preço, entre outras.

Propondo

Descarte de pilhas e baterias

É fácil notar, hoje em dia, a presença constante de inúmeros aparelhos eletrônicos em nosso cotidiano, aumentando a praticidade de nossas atividades e facilitando muitos aspectos de nossa vida. Como vimos, ao longo do capítulo, esses aparelhos são movidos a pilhas e baterias, cuja composição e funcionamento pudemos aprender um pouco.

[40] Para maiores informações sobre o funcionamento das baterias de celular, consulte o infográfico: Como funciona uma bateria de celular? Disponível no link: <http://tecnologia.ig.com.br/especial/2013-06-25/infografico-como-funciona-uma-bateria-de-celular.html>. Acesso em: 19 jul. 2016.

Vamos propor, agora, que você responda a algumas simples perguntas: quantas vezes você já trocou de celular? Você tem *tablet*, câmera fotográfica, *notebook* ou dispositivos para ouvir músicas? O que você faz com os aparelhos antigos, quando não funcionam mais? Você sabe como descartar corretamente os componentes de aparelhos eletrônicos (pilhas, baterias e outras peças)?

Pesquisas recentes mostram que o Brasil é um grande gerador de lixo eletrônico (apenas em 2014, produzimos 1,4 milhão de toneladas[41]), o qual inclui pequenos eletrodomésticos, monitores de televisão, telefones celulares, lavadoras, fogões, máquinas de lavar pratos, refrigeradores, congeladores, aparelhos de ar condicionado e lâmpadas.

No entanto, a reciclagem desses produtos ainda é muito baixa e o consumo de aparelhos eletrônicos é crescente. Nesse sentido, intensifica-se a preocupação com os gastos ambientais para a produção de novos aparelhos e com os danos à saúde e ao meio ambiente do descarte inadequado de lixo eletrônico, o qual pode conter elevadas quantidades de metais pesados (cádmio, chumbo, mercúrio, bário, entre outros) extremamente nocivos.

Considerando os conceitos estudados sobre os processos de oxirredução para geração de energia, faça uma pesquisa e discuta com os colegas e professores sobre as seguintes questões:

- Por que pilhas e baterias não devem ser descartadas junto com o lixo doméstico?
- Quais os danos à saúde e ao ambiente provocados por metais pesados?
- Proponha uma maneira viável de recolher pilhas, baterias e aparelhos eletrônicos, para não jogar esses materiais diretamente no lixo.
- Como a sociedade pode contribuir para resolver problemas de contaminação do solo e das águas por metais pesados?
- Como a indústria de pilhas e baterias pode colaborar para eliminar ou diminuir a quantidade de metais pesados presentes nesses produtos?

4.2.11 Eletrólise

Até agora, estudamos as células galvânicas (pilhas) nas quais ocorre a conversão de energia química (de reações químicas) em energia elétrica. Será que o processo inverso é possível? Pode ocorrer uma reação química a partir de energia elétrica?

O processo no qual uma reação de oxirredução é **provocada** pela passagem de corrente elétrica é chamado **eletrólise.** Diferentemente da pilha, a eletrólise é um

[41] Disponível em: <http://g1.globo.com/tecnologia/noticia/2015/12/brasil-produz-36-do-lixo-eletronico-da-america-latina-mostra-estudo.html>. Acesso em: 19 jul. 2016

processo químico **não espontâneo** e se dá a partir do **fornecimento de energia elétrica**, por meio de uma fonte (pilha, bateria, transformador, gerador etc.).

A **cuba eletrolítica** (ou célula eletrolítica) para a realização de uma eletrólise é composta por dois eletrodos ligados a um gerador de corrente elétrica contínua. Os eletrodos de uma cuba eletrolítica têm sinais opostos aos de uma pilha, uma vez que são **processos inversos**. Veja o esquema apresentado na **Figura 12**:

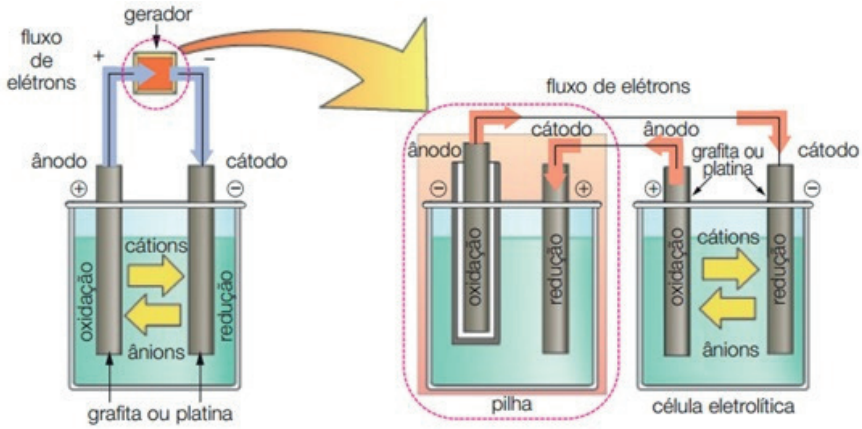


Figura 12. Representação de uma cuba eletrolítica, à esquerda, e ampliação do gerador, à direita
Fonte: USBERCO; SALVADOR, 2002 .

O fluxo de elétrons é **sempre** do ânodo para o cátodo, tanto na pilha quanto na eletrólise. O que muda são os polos dos eletrodos. Como, na eletrólise, ocorre o processo inverso, os polos dos eletrodos são contrários aos da pilha. Assim:

	PILHA	**ELETRÓLISE**
Cátodo	Polo positivo +	Polo negativo -
Ânodo	Polo negativo -	Polo positivo +

Como a eletrólise é um processo não espontâneo, a **diferença de potencial** entre os eletrodos **é negativa** e, para que a reação aconteça, o gerador deve fornecer uma diferença de potencial (ddp) superior a esse valor.

Dessa forma, durante o processo de eletrólise, o ânodo (da cuba eletrolítica) é ligado ao polo positivo do gerador, e o cátodo (da cuba) é ligado ao polo negativo desse gerador, o qual, ao ser acionado, produz uma ddp suficiente para provocar uma reação de oxirredução nas substâncias presentes na cuba eletrolítica.

Para que ocorra a eletrólise, é necessário que haja íons livres na cuba eletrolítica; essa exigência permite classificar o processo de eletrólise em dois tipos:

- **Eletrólise ígnea:** envolve a fusão de uma substância iônica.
- **Eletrólise aquosa:** envolve a dissociação ou ionização de certas substâncias em meio aquoso.

A eletrólise possibilita obter diversas substâncias simples que não são encontradas na natureza, como cloro, alumínio, magnésio e outras, utilizadas como matéria-prima em vários ramos da indústria. Através do processo de eletrólise, podemos também revestir objetos metálicos, a fim de protegê-los contra a corrosão ou para realçar seu aspecto visual. Além disso, a recarga de pilhas, baterias e equipamentos eletrônicos só é possível graças à eletrólise.

4.2.11.1 Eletrólise ígnea

A eletrólise ígnea é feita com uma **substância iônica fundida** (na fase líquida), na **ausência de água** e requer uma grande quantidade de energia. Consiste em um método utilizado industrialmente para obter metais alcalinos, alcalinos terrosos, além de alumínio (Al) e halogênios. Por exemplo, a decomposição do cloreto de sódio (NaCl) é um processo não espontâneo (altamente endotérmico), mas pode ocorrer através da eletrólise.

O NaCl fundido é colocado dentro de uma cuba eletrolítica e a passagem de corrente elétrica, proveniente de um gerador, permite obter sódio metálico (Na^0) e gás cloro (Cl_2).

Na fase líquida, o cloreto de sódio encontra-se dissociado em íons Na^+ e Cl^-. Quando o gerador é ligado ao sistema, têm-se os seguintes fenômenos:

- Os cátions $Na^+(l)$ migram para o **cátodo** (polo negativo), onde recebem elétrons e se reduzem a sódio metálico, $Na^0(s)$. O metal fica depositado na superfície do cátodo e pode ser recolhido em um reservatório adaptado ao sistema. A equação que representa esse processo químico é:

  $Na^+(l) + e^- \rightarrow Na(s)$ **Redução**

- Os ânions $Cl^-(l)$ migram para o **ânodo** (polo positivo), onde perdem elétrons e formam moléculas de cloro gasoso (Cl_2), as quais podem ser recolhidas por meio de um tubo de vidro adaptado ao sistema. A equação que representa esse processo químico é:

  $2\ Cl^-(l) \rightarrow 2\ e^- + Cl_2(g)$ **Oxidação**

  A equação global para a eletrólise do cloreto de sódio é:

  Fusão: $2\ NaCl(l) \rightarrow 2\ Na^+(l) + 2\ Cl^-(l)$
  Redução: $2\ Na^+(l) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Na(s)$
  Oxidação: $2\ Cl^-(l) \rightarrow 2\ e^- + Cl_2(g)$
  Equação global: $2\ NaCl(l) \rightarrow 2\ Na(s) + Cl_2(g)$

O cálculo da diferença de potencial para esse processo é dado por:

$$Na^+ (l) + e^- \rightarrow Na^0 (s) \quad E^\circ_{redução} = -2,71\ V$$

$$Cl^- (l) \rightarrow e^- + Cl_2 (g) \quad E^\circ_{redução} = +1,33\ V$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ânodo}$$

$$\Delta E^\circ = -2,71 - (+1,33) \rightarrow \Delta E^\circ = -4,7\ V$$

Pelo sinal da força eletromotriz, percebemos que o processo é **não espontâneo**. Assim, a diferença de potencial que o gerador deve aplicar entre os eletrodos para realizar a eletrólise ígnea do cloreto de sódio deve ser maior que + 4,7 V.

4.2.11.2 Eletrólise aquosa

A eletrólise aquosa, como o próprio nome diz, ocorre em água. É mais simples que a eletrólise ígnea, porque não envolve elevado consumo de energia, mas é preciso fazer algumas considerações em relação à presença da água no sistema.

Em soluções aquosas, existem íons hidroxila (OH^-) e hidrônio (H_3O^+), ou simplesmente (H^+) provenientes da autoionização da água. Esses íons estão presentes em baixa quantidade, mas podem **competir** com os íons dos eletrólitos, nos processos de oxirredução.

Cada tipo de íon exige uma voltagem adequada para descarregar-se (perder carga) durante a eletrólise; isso quer dizer que a transformação gera uma espécie sem carga (eletricamente neutra). De maneira geral, podemos dizer que, **quanto menos reativo** for o íon, **mais baixa será a voltagem** necessária para que ele sofra descarga e o íon menos reativo se descarregue primeiro.

Para saber com mais precisão qual íon tem maior tendência para reagir no cátodo ou no ânodo, é preciso consultar uma tabela, construída a partir de resultados experimentais, a qual evidencia a facilidade de descarga de íons nos eletrodos. O esquema abaixo fornece alguns desses dados.

Cátions: Metais Alcalinos, Metais Alcalino-terrosos, Al^{3+}, **H^+**, Demais Metais

FACILIDADE DE DESCARGA EM ELETRÓLISE AQUOSA

Ânions: Ânions oxigenados, F^-, **OH^-**, Ânions não oxigenados

Há diferentes possibilidades de ocorrer eletrólise aquosa, dependendo da facilidade de descarga dos íons envolvidos. Veremos, a seguir, o exemplo de eletrólise aquosa NaCl(aq), no qual o composto dissolvido em água possui um cátion mais reativo que o hidrônio, e um ânion menos reativo que o hidróxido.

A cuba eletrolítica contém uma solução aquosa de cloreto de sódio e os eletrodos são de platina. Quando o gerador é ligado ao sistema, acontecem os seguintes fenômenos:

- Na solução há cátions H^+ e Na^+, sabemos que o íon H^+ será atraído pelo **cátodo** mais facilmente do que o íon Na^+. Para confirmar esse fenômeno, além dos dados fornecidos pelo esquema acima, podemos verificar que o potencial de redução da água é maior que o potencial de redução do cátion Na^+ e, por esses motivos, haverá a **formação de gás hidrogênio** e não de sódio metálico no cátodo.
- No **ânodo**, há os íons Cl^- e OH^-, que podem ser oxidados. Com base nos dados da tabela mencionada (ou pelo esquema acima), verificamos que o Cl^- é mais reativo que o OH^- e se descarrega primeiro. Assim, observa-se a **formação de gás cloro** no ânodo.

A equação global, que representa o processo de eletrólise aquosa do cloreto de sódio, é dada por:

Dissociação do sal:	$2\ NaCl(aq) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + 2\ Cl^-(aq)$
Ionização da água:	$4\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3O^+(aq) + 2\ OH^-(aq)$
Redução:	$2\ H_3O^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2O(l) + H_2(g)$
Oxidação:	$2\ Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$

Equação global: $2\ NaCl(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2\ Na^+(aq) + OH^-(aq)$

4.2.11.3 ASPECTOS QUANTITATIVOS

Será que é possível prever a massa das substâncias que são formadas ou transformadas por eletrólise? Qual a relação entre a quantidade de eletricidade que percorre um sistema eletrolítico e a massa molar das substâncias envolvidas?

O cientista inglês **Michael Faraday** (1791-1867), ao pesquisar a influência da corrente elétrica nas reações de eletrólise, concluiu que a quantidade de produto formado (ou reagente consumido) pela eletrólise é diretamente proporcional à carga que flui pela cuba eletrolítica.

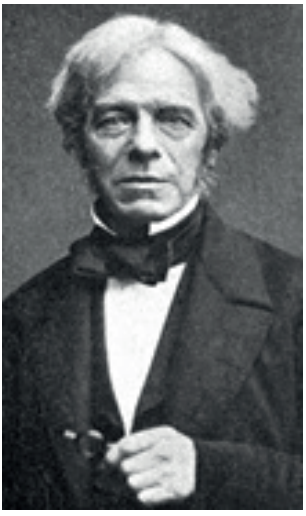


Figura 13. Michael Faraday (1791-1867)
Fonte: Domínio Público

Diversas pesquisas científicas envolvendo inúmeros experimentos sobre eletrólise permitiram formular o seguinte enunciado:

> A massa, m, de uma substância, formada ou transformada por eletrólise, é d**iretamente proporcional** à quantidade de carga elétrica, Q, que flui pela cuba eletrolítica.

Esse resultado ficou conhecido como **Lei de Faraday**, em homenagem à Faraday, que, no século XIX, em parceria com outros pesquisadores europeus, realizou diversas pesquisas sobre eletromagnetismo e contribuiu para o estabelecimento de leis básicas da eletroquímica. Tal lei pode ser representada pela seguinte equação:

$$Q = i.\Delta t$$

na qual:
i corresponde à intensidade de corrente elétrica que passa pela cuba eletrolítica e pode ser medida com um amperímetro;
t é o tempo de passagem dessa corrente e pode ser medido com um cronômetro;
m é a massa da substância formada durante a eletrólise.

Nesse sentido, à medida que aumentarmos a corrente e/ou o tempo, a massa da substância formada pela eletrólise aumentará na mesma proporção. Podemos também fazer algumas considerações quantitativas que envolvem carga e número de elétrons, para estudar o processo de eletrólise.

Sabendo que o valor do módulo da carga do elétron é $1,6 \times 10^{-19}$ C e que 1 mol de elétrons corresponde a $6,02 \times 10^{23}$ elétrons, a quantidade de carga transportada pela passagem de 1 mol de elétrons é dada por:

$$\begin{matrix} 1 \text{ mol de elétrons} \\ 6,02 \times 10^{23} \text{ elétrons} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \\ \text{F} \end{matrix} \quad \boxed{F \cong 96500\ C}$$

Assim, a quantidade de carga transportada por 1 mol de elétrons corresponde a 96500 C. Esse valor é conhecido como **constante de Faraday** e simbolizado por F.

Para uma semirreação de descarga em eletrólise, temos:

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$$

Podemos dizer que a carga de 1 mol de elétrons (1F), passando pelo circuito, deposita 1 mol de prata, isto é, 108 g de Ag.

O mesmo vale para a reação:

$$Zn^0 \rightarrow 2\ e^- + Zn^{2+}$$

na qual a carga de 2 mol de elétrons (2F) passando pelo circuito, oxida 1 mol de zinco, isto é 65,4 g de Zn.

Vamos ver alguns exemplos de aplicação da lei e constante de Faraday.

A) Eletrólise

Em um processo de eletrodeposição, deseja-se revestir uma peça metálica com 11,74 g de níquel, utilizando uma corrente de 96,5A. Por quanto tempo a eletrólise deve ocorrer, para que essa massa de níquel se deposite sobre a peça?

Sabemos que a deposição de níquel metálico implica a redução de íons níquel na eletrólise, processo que acontece no cátodo e é representado pela seguinte equação:

$$Ni^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Ni^0(s)$$

Com base nessa equação, são necessários 2 mols de elétrons para gerar um mol de níquel metálico, cuja massa equivale a 58,7 g (dada por uma tabela periódica). No entanto, não há como medir diretamente quantos elétrons passam pelo circuito, apenas a corrente elétrica e o tempo do processo.

Sabendo que a carga de 1 mol de elétrons é 96500 C, podemos determinar a carga que atravessa o circuito nessa eletrólise através de:

2 mol de elétrons _____ 1 mol de Ni^0

↓ Corresponde a ↓

2. 96500 C _____ 58,7 g

Q _____ 11,74 g

$Q = 3{,}86.10^4$ C

Como $Q = i.\Delta t$, o tempo necessário para essa eletrólise será de:

$$t = \frac{Q}{i} \rightarrow t = \frac{3{,}86.104\ \mathbf{C}}{\mathbf{96,5}\ A} \rightarrow t = \mathbf{400}s$$

∴ A corrente elétrica de 96,5 ampères deve atravessar o circuito por 400 segundos, para que se depositem 11,74 gramas de níquel metálico sobre uma peça.

b) Pilha

Uma pilha comum é empregada no funcionamento de uma boneca. Enquanto o brinquedo permanece ligado, a pilha fornece uma corrente de 0,100 A. O polo negativo da pilha (ânodo) é constituído por zinco metálico, o qual se oxida de acordo com a seguinte equação:

Zn (s) → 2 e^- + Zn^{2+} (aq)

Qual o desgaste sofrido pelo ânodo dessa pilha, quando a boneca permanece ligada por uma hora?

Desejamos calcular a massa de zinco que sofre oxidação, para isso, devemos relacionar a massa de zinco com a carga dos elétrons envolvidos na reação.

A princípio, vamos calcular a carga total que atravessa o circuito, durante uma hora (3600 s):

$$Q = i.\Delta t \rightarrow Q = 0{,}100.3600 \rightarrow Q = 360\ C$$

Relacionando agora essa carga com a massa de zinco, teremos:

1 mol de zinco _____ 2 mols de elétrons

↓ Corresponde a ↓

65,4 g _____ 2. 96500 C

m _____ 360 C

m=0,122g

∴ O ânodo de zinco sofre um desgaste de 0,122g, durante uma hora de funcionamento da pilha.

Argumentando

12. (UNICAMP-SP) Quando o acumulador dos automóveis (bateria de chumbo) fornece uma corrente elétrica, ocorre uma reação química representada por:

$$Pb\ (s) + PbO_2(s) + 4\ H^+(aq) + 2\ SO_4^{2-}(aq) \rightarrow 2\ PbSO_4(s) + 2\ H_2O(\ell)$$

a) Quais as variações do número de oxidação do chumbo nesta reação?
b) O anúncio de uma bateria de automóvel dizia que a mesma poderia fornecer 50 A/h. Neste caso, quantos gramas de chumbo metálico seriam consumidos?
Dados: Constante de Faraday, F = 96.500 C/mol. Lembre-se de que a constante de Faraday é igual à constante de Avogadro multiplicada pela carga do elétron. Massa molar do chumbo = 207 g/mol. 1 A/h = 3.600 C

4.3 Química nuclear

Através da química nuclear, podemos explorar as consequências químicas das alterações do núcleo atômico. Duas das modificações que podem ocorrer no núcleo de um átomo são a **fissão nuclea**r e a **fusão nuclear**, as quais liberam grande quantidade de energia e podem ser usadas como fontes de energia. Os processos nucleares são delicados para o futuro da humanidade, devido a possíveis desastres, entretanto, podem ser a resposta a um dos nossos maiores desafios – o desenvolvimento de fontes adequadas para o suprimento de energia.

Problematizando

O **Projeto Manhattan** aconteceu durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), cujo objetivo era desenvolver as primeiras armas nucleares nos Estados Unidos, com o apoio do Reino Unido e do Canadá. Esse projeto foi dirigido pelo General Leslie Richard Groves (1896-1970), juntamente com físico teórico **Julius Robert Oppenheimer** (1904-1967). Uma carta foi enviada ao Presidente dos Estados Unidos, Franklin Delano Roosevelt (1882-1945), alertando-o de que a Alemanha nazista já estava por controlar a utilização da fissão nuclear na criação de bombas atômicas e sugeria que os Estados Unidos deveriam iniciar suas próprias pesquisas nessa área. Esse projeto deu origem a um dos episódios mais marcantes envolvendo radioatividade e energia nuclear: o **lançamento das bombas atômicas** sobre as cidades japonesas **Hiroshima e Nagasaki**, em 1945. Esse foi o primeiro e único momento na história em que armas nucleares foram usadas em guerra e contra alvos civis. Cerca de 30% da população de Hiroshima – entre 70 e 80 mil pessoas – foi morta pela explosão da bomba nuclear, além de mais 70 mil pessoas feridas. Em Nagasaki, há estimativas de que 22 a 75 mil pessoas morreram ou tiveram danos imediatos.

Por meio desse triste acontecimento histórico, é possível perceber que o avanço da tecnologia e da ciência permitiu à humanidade um crescente conhecimento e controle da natureza. Esse conhecimento científico tem conduzido a um intenso domínio e capacidade de transformação da matéria em proporções cada vez mais incríveis. Esse maior entendimento da natureza deveria trazer, concomitantemente, o aumento da responsabilidade do ser humano frente às consequências de ordem política, ética e moral, resultantes do uso desse mesmo conhecimento. A ameaça de destruição da espécie humana pelo perigo de uma guerra nuclear, ainda não totalmente superado, ou pelo desequilíbrio ecológico exige, mais do que nunca, discussões críticas sobre os riscos que o conhecimento científico, distante do pensamento ético, pode causar ao futuro da humanidade.

Diante do exposto acima, para iniciarmos o capítulo sobre química nuclear, discuta com seus colegas as seguintes questões: como funciona uma bomba atômica e por que esse dispositivo tem tamanho poder de destruição? Essas e outras questões serão abordadas durante este capítulo.

4.3.1 Transformações nucleares e conceitos fundamentais de radioatividade

Compreendendo e discursando

As descobertas dos raios X e da radioatividade foram acontecimentos que marcaram o século retrasado. **Wilhelm Conrad Rontgen** (1845-1923) anunciou, no final de 1895, a descoberta de um novo tipo de radiação, através da qual se podia ver o interior do corpo humano. Concomitantemente aos estudos de Rontgen, o físico francês **Antoine-Henri Becquerel** (1852-1908) acreditou que os raios descobertos por Rontgen eram os mesmos nos quais ele percebeu a presença de sais de urânio. Mas como foi percebida a existência desses raios?

Em uma noite de trabalho, Rontgen utilizava tubos de raios catódicos (denominados válvulas) para estudar a condutividade em gases. A sala na qual realizava seus experimentos estava totalmente às escuras. A uma determinada distância da válvula, havia uma folha de papel, usada como tela e tratada com um sal de bário. Rontgen percebeu, com certo espanto, que a tela brilhava e emitia luz. Com isso, ele realizou diversos experimentos para tentar entender o porquê desse tipo de emissão.

Ao colocar diversos objetos entre a válvula e a tela, Rontgen viu que todos pareciam transparentes e, para sua maior surpresa, chegou a ver na tela os ossos de suas mãos. Registrou em chapas fotográficas diversas imagens até ter a convicção de sua descoberta: **os raios X**, que receberam esse nome pelo fato de serem desconhecidos. A medicina debruçou-se de imediato nessa magnífica descoberta, já que, a partir dela, era possível ver o que temos dentro do corpo.

No ano seguinte de sua descoberta, mais de mil trabalhos científicos foram feitos a respeito dos raios X, entretanto, nenhum deles conseguia explicar a natureza desses raios. Dezesseis anos mais tarde, os trabalhos de **Max von Laue** (1879-1960) esclareceram que os raios, até então misteriosos, eram formados na colisão de raios catódicos (compostos por elétrons) contra os elétrons presentes no cátodo da válvula.

Nos dias atuais, são considerados raios X as **radiações eletromagnéticas** com comprimento de onda no intervalo entre 10^{-11} e 10^{-8} metros, resultantes da colisão de elétrons produzidos em um cátodo contra elétrons de um ânodo metálico. Percebeu-se, então, que a natureza desses raios possuía um caráter extranuclear, por se tratar de colisões entre elétrons, os quais não constituem o núcleo.

Um fato curioso é que Rontgen assinou, em 1914, juntamente com outros cientistas alemães, um documento em solidariedade a uma Alemanha belicista, ou seja, ele aderiu ao militarismo, estando envolvido na Primeira Guerra Mundial, fato de que se arrependeu anos mais tarde.

Entre os diversos cientistas que se surpreenderam com as descobertas de Rontgen estava o matemático francês **Henri Poincaré** (1854-1912). Ao compartilhar as imagens obtidas por Rontgen com outros cientistas, um deles – Henri Becquerel – perguntou a Poincaré de qual parte da válvula emergiam os raios, tendo como resposta que estes eram provenientes provavelmente da área da válvula oposta ao cátodo, que corresponde à área em que o vidro se tornara fluorescente. Por sua vez, Becquerel realizou experimentos para entender qual a relação entre os raios X e a fluorescência e tentar compreender tal fenômeno.

Entretanto, Becquerel observou, em seus primeiros experimentos, que a emissão de raios X nada tinha a ver com materiais fluorescentes ou fosforescentes. Portanto, pensou-se que as imagens antes obtidas por Rontgen se devia à presença do elemento químico urânio. Isso foi confirmado em 1896, quando Becquerel afirmou que a radiação emitida pelo urânio, além de escurecer as chapas fotográficas, eram capazes também de ionizar gases, tornando-os condutores.

Dois anos depois dos estudos de Becquerel, o casal francês **Marie Curie** (1867-1934) e **Pierre Curie** (1859-1906) modificaram o panorama da ciência, naquele século. Para isso, primeiro realizaram testes com outros elementos químicos sem ser o urânio e acabaram descobrindo os elementos polônio e rádio. Isso mostrou que as radiações descobertas por Becquerel eram de origem nuclear, diferentemente dos raios X. Com essas descobertas de Becquerel – o qual evidenciou que alguns átomos eram instáveis e emitiam diferentes partículas e radiações –, houve a necessidade de novas propostas de modelos para os átomos que não poderiam ser mais considerados indivisíveis, como proposto por **John Dalton** (1766-1844). Os raios de Becquerel tiveram, então, seu nome substituído por **emissões radioativas ou radioatividade**.

A **radioatividade** é um fenômeno nuclear no qual núcleos instáveis, com excesso de energia, emitem partículas ou ondas eletromagnéticas, a fim de se estabilizarem. Portanto, os fenômenos radioativos envolvem **a alteração dos núcleos dos átomos**.

No ano de 1900 e trabalhando de forma independente, **Ernest Rutherford** (1871-1937) e Pierre Currie conseguiram identificar, por meio de um experimento, duas partículas emitidas nas emissões radioativas: a **partícula alfa** (α) e a **partícula beta** (β). No mesmo ano, o físico francês **Paul Ulrich Villard** (1860-1934) detectou experimentalmente uma espécie de radiação eletromagnética emitida por elementos radioativos, a qual ficou conhecida como **radiação gama** (γ).

Quando Rutherford fez passar a radiação entre dois eletrodos carregados eletricamente, ele percebeu que um dos tipos de radiação (alfa) era atraído para o eletrodo com carga negativa, a outra (beta) pela carga negativa e a terceira (gama) não era afetada pelo campo elétrico. Concluiu, por conseguinte, que as partículas alfa e beta eram constitutivas de cargas elétricas por sofrerem desvio com o campo magnético e que essas cargas eram opostas, já as partículas gama não possuíam carga, pelo fato de não terem sofrido desvio. A **Figura 14** representa um esquema do experimento utilizado para estudar as emissões radioativas descritas.

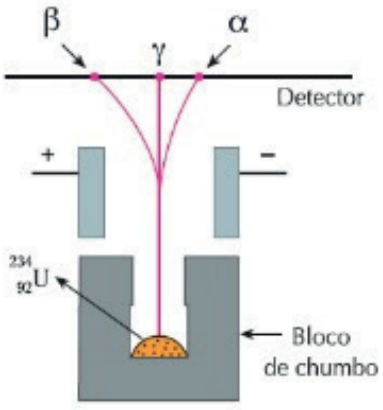


Figura 14. Representação esquemática do experimento utilizado para estudar as emissões radioativas (cores fantasia e fora de proporção)
Fonte: Domínio Público.

Quando a radiação α, β ou γ atinge átomos ou moléculas, esses são **transformados em íons ou radicais livres**, e ocorre um rearranjo instantâneo dos elétrons, que buscam uma configuração mais estável (com menos energia).

Quando um átomo de determinado elemento químico emite uma partícula alfa, ($^{4}_{2}\alpha$) ou uma partícula beta ($^{0}_{-1}\beta$), ele se transforma em um átomo de outro elemento químico, logo, a **radioatividade transforma um elemento em outro**.

Desse modo, um elemento radioativo, ao emitir uma partícula alfa, originará um novo elemento que irá apresentar um número de massa (A) com 4 unidades a menos e um número atômico (Z) com 2 unidades a menos.

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{A-4}_{Z-2}Y$$

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{234}_{90}Th$$

A reação acima mostra que, quando o núcleo do átomo de urânio emite uma partícula alfa, o mesmo se transformará em um dos isótopos do elemento tório.

Quando um elemento emitir uma partícula beta, ele se transformará em um novo elemento de mesmo número de massa, porém, com um número atômico com uma unidade a mais. Veja no exemplo abaixo:

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{-1}\beta + {}^{A}_{Z+1}Y$$

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{0}_{-1}\beta + {}^{14}_{7}N$$

Ao contrário das radiações alfa e beta, que são constituídas por partículas, a **radiação gama é formada por ondas eletromagnéticas** emitidas por núcleos instáveis. Assim, sua emissão não alterará o núcleo atômico nem o número de massa do elemento. Na verdade, o que ocorrerá é que, ao emitir uma partícula gama, um núcleo instável se estabilizará, como mostrado no exemplo abaixo:

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{0}\gamma + {}^{A}_{Z}X$$

Nesse caso, o elemento reagente possui um núcleo totalmente instável e, ao emitir uma radiação gama, ele gerará um produto estável.

Quando um átomo emite as radiações alfa, beta ou gama, dizemos que ele sofreu um **decaimento radioativo**. O **Quadro 1** resume as propriedades das partículas comumente encontradas na radiação nuclear.

Quadro 1. Características das emissões radioativas

Emissão	Composição	Carga Relativa	Massa (u)	Grau de penetração	Representação
Alfa	2 prótons e 2 nêutrons	2	4	Muito baixo. Podem ser detidas por uma folha de papel ou por uma chapa de 0,06 mm de alumínio	$^{4}_{2}\alpha$
Beta	Elétron	-1	1/1836	Baixo. Podem ser detidas por uma chapa de chumbo de 2 mm ou de alumínio de 1 cm	$^{0}_{-1}\beta$
Gama	Onda eletromagnética	0	0	Alto. Atravessam milhares de metros no ar, uma porta de madeira comum, uma chapa de 15 cm de aço. São detidas por placas de chumbo com mais de 5 cm e por grossas paredes de concreto.	$^{0}_{0}\gamma$

4.3.2 Reações de fissão e fusão nuclear

Compreendendo e discursando

Uma reação nuclear é aquela na qual o núcleo muda de composição. Os átomos que mudam seu núcleo espontaneamente e emitem radiação são chamados de radioativos. Estes átomos foram amplamente estudados no século passado e, dentre as pesquisas desenvolvidas, a que proporcionou uma marcante aplicação foi sobre a fissão do urânio.

A **fissão nuclear** consiste na **desintegração do núcleo**, ou seja, a fragmentação de núcleos maiores em núcleos menores. Em 1939, a fissão do urânio foi observada pelos alemães **Otto Hahn** (1879-1968) e **Fritz Strassmann** (1902-1980) e interpretada pela física austríaca **Lise Meitner** (1878-1968) e seu sobrinho, o físico austro-alemão **Otto Robert Frisch** (1904-1979). Em 1939, publicaram um artigo no periódico *Nature*, interpretando as transmutações ocorridas que levavam à formação de isótopos de bário e introduzindo o conceito de reação de fissão nuclear para esses processos de bombardeamento de nuclídeos.

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{140}_{56}Ba + {}^{93}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n$$

Veja, na **Figura 15**, o esquema representando uma reação de fissão nuclear.

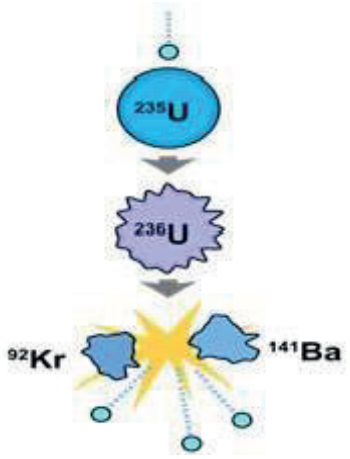


Figura 15. Esquema representando uma reação de fissão nuclear (cores fantasia e objetos sem proporção)
Fonte: Domínio Público.

Durante a Segunda Guerra Mundial, **Niels H. D. Bohr** (1885-1962) foi um dos primeiros cientistas dos aliados[42] a tomar conhecimento de que os alemães tinham obtido a fissão do urânio, tendo alertado sobre a enorme quantidade de energia que é liberada nesse processo e temendo sua utilização como armas. A partir daí, Bohr acabou se mudando para os Estados Unidos, devido à perseguição que passou a receber dos nazistas. Lá, encontrou **Albert Einstein** (1879-1955) e comentou com ele que os países do Eixo (Itália, Alemanha e Japão) possuíam o conhecimento teórico para a fabricação de bombas nucleares. Einstein comunicou imediatamente o acontecido para o presidente estadunidense da época, Franklin D. Roosevelt.

Diante da possibilidade de os alemães desenvolverem a bomba atômica, os estadunidenses criaram o Projeto Manhattan - descrito na seção "Problematizando", no início do capítulo sobre química nuclear. Esse projeto representou a maior concentração de cientistas já reunida para trabalhar em um só tema.

Pela passagem acima, podemos perceber como o estudo da fissão nuclear foi importante para o contexto histórico da época.

É interessante destacar que a reação de fissão nuclear produz nêutrons. Esses nêutrons, por sua vez, podem provocar novas fissões nucleares que, consequentemente, são capazes de liberar mais nêutrons – e assim por diante. Essa sequência de liberação de nêutrons em progressão geométrica junto à liberação de grande quantidade de ener-

[42] Os aliados foram um grupo de países constituídos por União Soviética, Estados Unidos, Grã-Bretanha e China, os quais se opuseram aos países do Eixo, durante a II Guerra Mundial.

gia constitui a chamada **reação nuclear em cadeia**. Para se ter uma ideia da magnitude de energia liberada, a fissão do urânio-235 libera $2x10^{10}$ kJ/mol de energia, ou seja, cerca de um trilhão de vezes mais energia que a reação de combustão do etanol!

A bomba atômica tem como princípio de funcionamento as reações de fissão nuclear. Seu poder de destruição se deve justamente à enorme quantidade de energia liberada pela reação em cadeia de algum nuclídeo radioativo.

A bomba atômica lançada sobre Hiroshima, no Japão, na segunda-feira, dia 6 de agosto de 1945, era chamada de Little Boy. Foi lançada a partir do avião denominado Enola Gay, pilotado pelo então tenente-coronel Paul Tibbets (1915-2007), a cerca de 9.450 m de altitude. Little Boy utilizava urânio e tinha um poder explosivo de 15 kton, sendo que 1 kton equivale à explosão de 1.000 t de T.N.T ou $4,184 \times 10^{12}$ J.

Em 9 de agosto de 1945, foi lançada pelos Estados Unidos sobre a cidade japonesa Nagasaki a bomba atômica chamada Fat Man, com um poder explosivo de 25 kton. Fat Man foi detonada a uma altitude de cerca de 550 metros sobre a cidade, após ter sido lançada do bombardeiro B-29 Bockscar, pilotado pelo Major Charles Sweeney (1919-2004).

Existe ainda outro tipo de reação nuclear que está sendo estudado para a geração de energia, sendo este livre de resíduos radioativos de vida longa e cujo combustível é abundante e facilmente extraído da água do mar: **a fusão nuclear**. A geração de energia a partir da água do mar consiste na fusão de núcleos de hidrogênio para formar núcleos de hélio, uma reação que necessita de muita energia para acontecer. Cabe ressaltar que a fusão nuclear é muito difícil de ser obtida, pois os núcleos carregados devem ser "arremessados" uns contra os outros com uma energia cinética extremamente alta. Entretanto, a energia liberada por esse processo é maior que a energia fornecida para que ele ocorra, permitindo, assim, que ele seja empregado como fonte energética.

Argumentando

3. (Enem/2015)
A bomba reduz neutros e neutrinos, e abana-se com o leque da reação em cadeia.
ANDRADE, C. D. Poesia completa e prosa. Rio de Janeiro: Aguilar, 1973 (fragmento)

Nesse fragmento de poema, o autor refere-se à bomba atômica de urânio. Essa reação é dita "em cadeia" porque na:
a) fissão do ^{235}U ocorre liberação de grande quantidade de calor, que dá continuidade à reação.
b) fissão de ^{235}U ocorre liberação de energia, que vai desintegrando o isótopo ^{238}U, enriquecendo-o em mais ^{235}U.
c) fissão do ^{235}U ocorre uma liberação de nêutrons, que bombardearão outros núcleos.
d) fusão do ^{235}U com ^{238}U ocorre formação de neutrino, que bombardeará outros núcleos radioativos.
e) fusão do ^{235}U com ^{238}U ocorre formação de outros elementos radioativos mais pesados, que desencadeiam novos processos de fusão.

4.3.3 Medida da velocidade do decaimento nuclear

Compreendendo e discursando

Você já deve ter visto ou lido notícias sobre artefatos antigos: em uma escavação arqueológica, um fóssil de algum animal é encontrado e o arqueólogo descobre que ele tem 5 mil anos de idade. E você deve se perguntar: como os cientistas sabem a idade desse fóssil?

A datação por carbono-14 é uma maneira de determinar a idade de certos artefatos arqueológicos de origem biológica. Ela é usada para datar objetos como ossos, tecidos, madeira e fibras de plantas usados em atividades humanas no passado.

Assim que um organismo morre, ele para de absorver novos átomos de carbono. A relação entre carbono-12 e carbono-14, no momento da morte, é a mesma que nos outros organismos vivos, entretanto, o carbono-14 continua a decair e não é mais reposto.

Após certo intervalo de tempo, o número de núcleos radioativos de cada isótopo reduz-se à metade. Esse intervalo de tempo é denominado **meia-vida ou período de semidesintegração**, o qual é característico de cada isótopo. A meia-vida ($t_{1/2}$) corresponde ao **tempo necessário para que a quantidade de uma determinada amostra se reduza pela metade.**

Numa amostra, a meia-vida do carbono-14 é de 5.700 anos, enquanto a quantidade de carbono-12 permanece constante. Ao olhar a relação entre carbono-12 e carbono-14, na amostra, e compará-la com a relação em um ser vivo, é possível determinar a idade de algo que viveu em tempos passados.

Partindo de uma massa inicial m_0 de um determinado material e sabendo que sua meia-vida é de 2000 anos, dizemos que, ao passar esse tempo, a nova quantidade do material em questão será $m_0/2$. Ao passar 4000 anos, teremos $m_0/4$ e assim sucessivamente. Podemos também calcular o número de períodos de meia-vida, ou então, a massa obtida depois de um determinado número de ciclos de meia-vida, através da seguinte equação:

$$\mathbf{m = \frac{m_0}{2^x}}$$

Na qual: m = massa final da amostra
m_0 = massa inicial da amostra
x = número de períodos de meia-vida

O **Gráfico 1** indica o decaimento radioativo de uma amostra com massa inicial de 1kg. Percebemos que o tempo de meia-vida dessa amostra corresponde a 1620 anos, pois é o tempo necessário para obter 0,5kg de amostra.

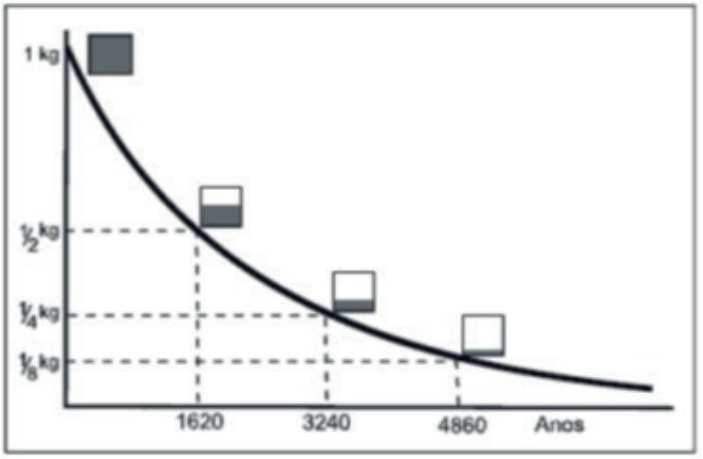


Gráfico1. Decaimento de determinada amostra com massa inicial de 1 kg
Fonte: Domínio Público.

4.3.4 Os radioisótopos e suas aplicações

Compreendendo e discursando

Radioisótopos são isótopos radioativos. São comumente utilizados para o tratamento de doenças, como, por exemplo, o câncer, no qual se usam radiações para destruir células cancerígenas. Os radioisótopos também são empregados na preservação de alimentos, nos mecanismos de reações químicas e até mesmo como combustível para naves espaciais.

Os traçadores radioativos são isótopos utilizados para acompanhar mudanças e determinar posições. Por exemplo, caso queiramos obter informações acerca das mudanças das moléculas de açúcar, em nosso organismo, marcamos uma amostra de açúcar com carbono-14, ou seja, substituímos as moléculas de carbono-12 que já constituíam o açúcar por moléculas de carbono-14.

A exposição à radiação também é usada na esterilização de alimentos e inibição da germinação da batata. A radiação mata as bactérias que estragam o alimento e não produzem substâncias prejudiciais à saúde.

Argumentando

14. (ENEM 2013) Glicose marcada com nuclídeos de carbono-11 é utilizada na medicina para se obter imagens tridimensionais do cérebro, por meio de tomografia de emissão de pósitrons. A desintegração do carbono-11 gera um pósitron, com tempo de meia-vida de 20,4 min, de acordo com a equação da reação nuclear:

$$_{6}C^{11} \rightarrow {}_{5}B^{11} + {}_{-1}e^{0}$$

A partir da injeção de glicose marcada com esse nuclídeo, o tempo de aquisição de uma imagem de tomografia é de cinco meias-vidas.
Considerando que o medicamento contém 1,00 g do carbono-11, a massa, em miligramas, do nuclídeo restante, após a aquisição da imagem, é mais próxima de:

A) 0,200 B) 0,969 C) 9,80 D) 31,3 E) 200

Propondo

Como discutido anteriormente, as bombas atômicas lançadas sobre as cidades japonesas, em 1945, atingiram mais de 200 mil pessoas, sendo grande parte formada por civis. Uma página muito triste da história da humanidade, sendo o primeiro massacre por armas de destruição em massa.

Rosa de Hiroshima é um poema escrito pelo cantor e compositor Vinicius de Moraes (1913-1980), e recebeu esse nome como um protesto contra as explosões de bombas atômicas na cidade de Hiroshima, durante a Segunda Guerra Mundial. Rosa de Hiroshima tornou-se um grande protesto igualmente em forma de música, gravada pelo grupo Secos e Molhados, e aborda o desastre que as bombas atômicas fizeram em Hiroshima e Nagasaki. Uma rosa normalmente está relacionada com a beleza, no entanto, a rosa de Hiroshima remete para as horríveis consequências deixadas pela bomba atômica.

Rosa de Hiroshima – *Vinicius de Moraes*

Pensem nas crianças
Mudas telepáticas
Pensem nas meninas
Cegas inexatas
Pensem nas mulheres
Rotas alteradas
Pensem nas feridas
Como rosas cálidas
Mas, oh, não se esqueçam
Da rosa da rosa
Da rosa de Hiroshima
A rosa hereditária
A rosa radioativa

Se possível, ouça a música e, com base nas discussões feitas ao longo deste capítulo sobre a radioatividade, faça uma discussão com seus colegas e professores, considerando as seguintes questões:

- Quais as consequências da radioatividade para as vítimas do ataque da bomba nuclear? Pense nos seguintes trechos da música: "Mudas telepáticas", "Cegas inexatas", "Pensem nas mulheres rotas alteradas", "A rosa hereditária", "A rosa radioativa".
- Quais os impactos ambientais e sociais causados pela bomba nuclear?
- Quais os princípios químicos que explicam o funcionamento de uma bomba atômica?
- De que formas a radioatividade pode ser usada em benefício da humanidade?
- Qual a relação entre ética e desenvolvimento científico?
- Quais as atuais políticas internacionais para prevenção de futuras guerras envolvendo armas nucleares? Vocês consideram que essas políticas são capazes de evitar futuras catástrofes?
- Discuta alternativas para o desenvolvimento de uma cultura de paz em sua escola, em sua comunidade e em seu país.

Elabore uma dissertação sobre esse tema, considerando as questões discutidas.

Resolução dos exercícios propostos

Termoquímica

1) B

2) B

3) C

4) a) $\mathbf{NH_4NO_{3(s)} \rightarrow N_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)}}$

$$\mathbf{\Delta H = \sum H_{produtos} - \sum H_{reagentes}}$$

b)

$$\mathbf{\Delta H = [82 + (-242\ x\ 2)] - [-366]}$$

$$\mathbf{\Delta H = -36\ \frac{kJ}{mol}}$$

Pelo resultado obtido, podemos afirmar que esta se trata de uma reação exotérmica, devido ao fato de a variação de entalpia da reação ter dado um valor menor que zero ($\Delta H < 0$).

$$\mathbf{\Delta H = \sum H_{produtos} - \sum H_{reagentes}}$$

5)

$$\mathbf{\Delta H = [(-796) + (-286) + (-393)] - [(-1128) + (-167\ x\ 2)]}$$

$$\mathbf{\Delta H = -13\ \frac{kJ}{mol}}$$

6) Somando as duas equações químicas, temos: $\mathbf{S(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g)}$

Além de obtermos a equação desejada, somamos também os valores das entalpias das duas semirreações, obtendo o valor

$$\mathbf{\Delta H = (-296,8) + (-97,8) = -394,6\ \frac{kJ}{mol}}$$

7) Invertendo a segunda equação química, teremos como produto o C(diamante). Posteriormente à inversão, somamos as duas semirreações, obtendo: C $\mathbf{(grafite) \rightarrow C(diamante)}$. Agora, basta somarmos as entalpias das duas semirreações, obtendo:

$$\mathbf{\Delta H = (-393,3) + (395,2) = +1,9\ \frac{kJ}{mol}}$$

Isso significa que a forma alotrópica mais estável do carbono é sua forma grafite.

Eletroquímica

8) D

9) A

10) a) As reações que ocorrem nessa pilha são representadas por:

$Ni^0(s)$ à $Ni^{2+}(aq) + 2\ e^-$ Oxidação no ânodo

$2\ Ag^+(aq) + 2\ e^-$ à $2\ Ag^0(s)$ Redução no cátodo

$2\ Ag^+(aq) + Ni^0(s)$ à $2\ Ag^0(s) + Ni^{2+}(aq)$ Equação global

b) O fluxo de elétrons é do ânodo para o cátodo.

c) A ponte salina é observada através da representação da pilha e sua função é evitar o acúmulo de cargas.

11) Após a eletrólise, o eletrodo de níquel estava mais leve, significando que ele foi corroído por efeito do processo de oxidação do níquel. O eletrodo de cobre estava mais pesado, devido ao acúmulo de cobre metálico proveniente da redução desse metal. As equações que representam esses processos são:

$Ni^0(s)$ à $Ni^{2+}(aq) + 2\ e^-$ Oxidação no ânodo

$2\ Cu^+(aq) + 2\ e^-$ à $2\ Cu^0(s)$ Redução no cátodo

$2\ Cu^+(aq) + Ni^0(s)$ à $2\ Cu^0(s) + Cu^{2+}(aq)$ Equação global

A variação do potencial de redução é calculada por:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{cátodo} - E^\circ_{ânodo}$$

Assim, o potencial de redução do níquel é:

$$0{,}59 = +0{,}34 - E^\circ_{ânodo} \text{ à } E^\circ_{ânodo} = -0{,}25V$$

12) a) O Nox do chumbo varia de 0 no $Pb_{(s)}$ para +2 no $PbSO_4$, logo, a variação é igual a 2. Observa-se também que o Nox do chumbo varia de +4 no PbO_2 (s) para +2 no $PbSO_4$, de sorte que a variação é igual a 2.

b) Segundo enunciado, a bateria pode fornecer 50 A por hora, sabendo-se que 1 A/h = 3600C:

1 A ---------3600 C

50 A --------180000C

Pela constante de Faraday, temos que:

1 mol de elétrons ------- 96500 C

1,68 mol elétrons --------180000 C

A oxidação do chumbo pode ser representada por:

Pb^0 à $Pb^{2+} + 2\ e^-$

Para 1 mol de Pb oxidado, são necessários $2e^-$. Para 1,87 mol de e^- fornecidos, a quantidade de chumbo metálico consumido será:

1 mol Pb -------- $2e^-$

0,9325 mol Pb ------- 1,87 mol e^-

Sabendo-se a massa molar do chumbo, calculamos a massa de chumbo metálico consumido no processo:

1 mol Pb --------207g

0,9325 mol Pb ------ **193,02 g**

Química nuclear

13) C

14) Como a massa inicial é de 1,00 g, temos: $m_0 = 1{,}00g$

Utilizando a seguinte relação, podemos resolver o problema:

$$m_{0\ (massa\ inicial)} \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} \frac{m_0}{2} \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} \frac{m_0}{4} \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} \frac{m_0}{8} \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} \frac{m_0}{16}$$

$$1{,}00\ g \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} 0{,}5\ g \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} 0{,}25\ g \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} 0{,}125\ g \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} 0{,}0625\ g \xrightarrow{\frac{t_1}{2}} 0{,}03125\ g$$

Como o exercício pede a resposta em miligramas, devemos multiplicar o resultado obtido por 1000.
0,03125 x 1000 = 31,25 mg
Portanto, a alternativa **D** é a correta.

Referências

ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de química***:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

CHANG, R. Relações de energia em reações químicas. In: _____. *Química geral*: conceitos essenciais. 4. ed. Porto Alegre: AMGH, 2010. cap. 6, p. 168-200.

CHASSOT, A. Raios X e radioatividade. *Química Nova na Escola*, São Paulo, v. 2, p. 19-22, nov. 1995.

FONSECA, M. R. M. *Química*. São Paulo: Ática, 2013. v. 2.

MERÇON, F.; QUADRAT, S. V. A radioatividade e a história do tempo presente. *Química Nova na Escola*, São Paulo, v. 19, p. 27-30, maio 2004.

MORTIMER, E. F.; AMARAL, L. O. F. Quanto mais quente melhor: calor e temperatura no ensino de termoquímica. *Química Nova na Escola*, São Paulo, v. 7, p. 30-34, maio 1998.

MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H. *Química*. 2. ed. São Paulo: Scipione, 2014. v. 2.

NÃO existe energia 100% limpa. *Época*, 1 jun. 2011. Disponível em: <http://revistaepoca.globo.com/Revista/Epoca/0,,EMI238595-15228,00-NAO+EXISTE+ENERGIA+LIMPA.html>. Acesso em: 15 jul. 2016.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. *Química na abordagem do cotidiano*. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2010. v. 2.

PORTAL BRASIL. *Fontes hidráulicas geram a maior parte da energia elétrica*. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/fontes-hidraulicas-geram-a-maior-parte-da-energia-eletrica >. Acesso em: 5 jul. 2016.

ROCHA-FILHO, R. C.; SILVA, R. R. Termoquímica. In: ROCHA-FILHO, R. C. et al. *Cálculos básicos da química*. 4. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2006. cap. 13, p. 226-238.

SANTOS, W. L. P.; MÓL, G. S. *Química cidadã*. 2. ed. São Paulo: Ed. AJS, 2013. v. 2, 136 p. (Coleção Química Cidadã).

SPENCER, J. N.; BODNER, G. M.; RICKARD L. H. *Química*: estrutura e dinâmica. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

USBERCO, J; SALVADOR, E. *Química*. 5. ed. São Paulo: Saraiva, 2002. Volume único.

5 DINÂMICA DAS TRANSFORMAÇÕES E EQUILÍBIRO QUÍMICO

5.1 Cinética química

Problematizando

Quando vamos ao supermercado sempre devemos nos atentar ao prazo de validade dos alimentos. Sabemos que todos os alimentos tem certo limite de tempo em que podem ser consumidos com segurança sem causar prejuízo a nossa saúde, pois com o passar do tempo "apodrecem", ou, na linguagem química, os alimentos começam a sofrer reações químicas de degradação formando novas substâncias que afetam o sabor, a textura, a cor e uma série de outras propriedades. Tal fato nos leva a alguns questionamentos, como por exemplo: por que o prazo de validade dos laticínios é diferente dos legumes, frutas e carnes? Por que alguns alimentos têm a necessidade de serem conservados em geladeira e outros não? Esses e outros questionamentos podem ser feitos constantemente em nossa vida cotidiana. Nesse capítulo estudaremos um ramo da química denominado Cinética Química que estuda a **velocidade das reações químicas, seus mecanismos e os fatores que a influenciam.**

Compreendendo e discursando

5.1.1 Velocidade Média de uma reação

Toda reação química necessita de um tempo para se completar. Na natureza podemos observar reações químicas com velocidades muito diferentes. Vejamos alguns exemplos na **Figura 1**.

- Exemplos de reações químicas com velocidade rápida

Explosão de combustível

Precipitação do Cloreto de Prata

- Exemplo de reações com velocidades muito baixas

Maturação de frutos

Fabricação de queijos

Figura 1. Representação do triângulo com as inter-relações entre os focos de interesse da Química
Fonte: Domínio público.

Conhecer a velocidade de determinadas reações é fundamental para vários processos sociais cotidianos, pois é por meio desse conhecimento que se torna possível estipular o prazo de validade de alimentos. Também é importante para o engenheiro civil, por exemplo, para conhecer a velocidade de secagem do concreto e poder dar continuidade à obra, calcular prazos, custos etc.

Usualmente empregamos o termo velocidade relacionado à taxa de variação de uma grandeza em relação ao tempo. No caso de reações químicas a velocidade é uma relação da variação da quantidade de uma substância com a variação de tempo. Ao contrário do conceito de velocidade utilizado na Física, a velocidade de uma reação química é uma grandeza escalar. No caso de uma reação química analisa-se a quantidade de um determinado reagente que é consumido em relação ao tempo ou a quantidade de um determinado produto que é formado em relação ao tempo.

Por exemplo, na reação entre zinco metálico sólido e uma solução aquosa de ácido clorídrico, temos:

$$Zn_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

Podemos medir a velocidade desta reação por meio:

- da quantidade de zinco consumida em determinado tempo;
- da quantidade de ácido clorídrico consumida em determinado tempo;
- da quantidade de cloreto de zinco produzido em determinado tempo;
- da quantidade de gás hidrogênio produzido em determinado tempo.

A quantidade consumida de um reagente ou formada de um produto pode ser medida e expressa em diversas grandezas como massa, quantidade de matéria, volume ou concentração. A escolha depende de uma série de fatores. Um deles é a facilidade na obtenção do dado experimental. Por exemplo, na reação do zinco com o

ácido clorídrico citada anteriormente, é mais fácil medir experimentalmente a quantidade de gás hidrogênio produzido.

Para esta reação, quando as informações obtidas do experimento da liberação de gás hidrogênio são compiladas em um gráfico, observamos o seguinte comportamento:

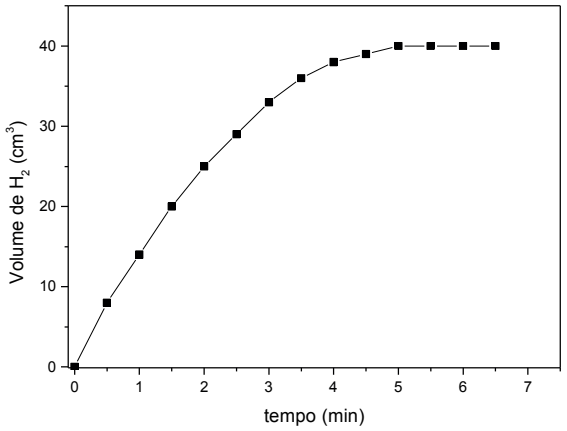


Gráfico 1. Volumes experimentais de gás hidrogênio em função do tempo de reação
Fonte: Elaborado pelos autores.

Podemos observar, através das informações obtidas no **Gráfico 1**, que no primeiro minuto são produzidos aproximadamente 14cm³ de gás hidrogênio, no segundo minuto 11cm³ e no terceiro minuto 8cm³. É possível observar que, a medida que a reação avança, a taxa de produto formado com o tempo vai diminuindo. Como sabemos que a relação da quantidade de produto formado em função do tempo nos dá a velocidade da reação, podemos então concluir que a velocidade de formação de gás hidrogênio diminui com o passar do tempo, ou seja, a velocidade da reação **NÃO É CONSTANTE**. Assim, a velocidade média de consumo ou de formação dos participantes depende do intervalo de tempo em questão. Desse modo, a velocidade média de uma reação química em relação a determinado reagente ou determinado produto pode ser obtida por meio da equação:

$$v = \frac{|\Delta quantidade|}{\Delta t};\ em\ que:\ \Delta quantidade = quantidade_{final} - quantidade_{inicial}$$

Repare que, para evitar valores negativos para a velocidade média, utilizamos o módulo da variação da quantidade de um reagente ou produto. De todo modo, valores negativos indicariam que determinado reagente está sendo consumido com o passar do tempo.

Por fim, a velocidade média para uma reação genérica pode ser definida pela equação que relaciona a velocidade média de consumo de determinado reagente ou formação de determinado produto com os respectivos coeficientes estequiométricos.

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$V_m = -\frac{1}{a}\cdot\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\cdot\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\cdot\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\cdot\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Argumentando

(Unesp 2015) Em um laboratório, nas condições ambientes, uma determinada massa de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) foi colocada para reagir com excesso de ácido nítrico diluído. Os valores do volume de gás liberado pela reação com o transcorrer do tempo estão apresentados na tabela.

tempo (min)	volume de gás (cm^3)
1	150
2	240
3	300

Escreva a equação balanceada da reação e calcule a velocidade média da reação, em $mol.min^{-1}$ no intervalo entre 1 minuto e 3 minutos.

Dado: Volume molar do CO_2 nas condições ambientes = $25L.mol^{-1}$

A reação entre carbonato de cálcio e ácido nítrico pode ser representada pela equação balanceada:
$CaCO_{3(s)} + 2HNO_{3(aq)} \rightarrow Ca(NO_3)_{2(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$
Utilizando os dados da tabela temos que:

tempo	**volume de gás**
1min	$150cm^3 = 0,15L$
2min	$240cm^3 = 0,24L$
3min	$300cm^3 = 0,3L$

Assim, empregando a equação para o cálculo da velocidade média e substituindo os valores, obtemos:

Tempo de 1 minuto $\Rightarrow$ V 0,15 L
1 mol —— 25 L
$n_{1\,minuto}$ —— 0,15 L
$n_{1\,minuto} = 0,006$ mol

Tempo de 3 minutos $\Rightarrow$ V 0,30 L
1 mol —— 25 L
$n_{1\,minuto}$ —— 0,30 L
$n_{1\,minuto} = 0,012$ mol

$$v_{média} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{0,012\ mol - 0,006\ mol}{3\ min - 1\ min}$$

$$v_{média} = 0,003\ mol/min$$

5.1.2 Teoria das colisões

No exemplo anterior da reação de zinco com ácido clorídrico, observamos que a velocidade da reação não era constante e que diminuía com o tempo. Sabemos que para o gás hidrogênio ser produzido os reagentes devem ser consumidos, então, à medida que o tempo passa, a quantidade de reagentes diminui. Essa evidência experimental indica que a velocidade da reação está relacionada à interação entre as partículas dos reagentes. Conforme já abordamos no primeiro capítulo, o conhecimento químico apresenta três aspectos que estão intrinsecamente relacionados: fenomenológico, teórico e representacional. Nessa seção iremos apresentar a teoria das colisões e seus respectivos modelos sobre como uma reação química ocorre do ponto de vista atômico-molecular, quais as condições necessárias para que ela possa ocorrer e que fatores determinam a velocidade de uma reação.

5.1.2.1 Teoria das colisões

Para discutirmos sobre a Teoria das colisões, consideremos a seguinte reação:

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2\ HCl_{(g)}$$

De acordo com o modelo estudado na Termoquímica, para que a reação ocorra é necessário que haja a quebra das ligações dos reagentes e a formação de novas ligações dos produtos da reação. Porém, do ponto de vista da Teoria das colisões, para que ocorra a quebra das ligações químicas dos reagentes é necessário que as moléculas dos mesmos sofram COLISÕES (CHOQUES) entre si. Se todos os choques resultassem em produtos, as reações químicas ocorreriam em velocidades absurdamente altas e nós sabemos que as reações químicas podem ter as mais variadas velocidades. Isso nos leva a concluir que nem todas as colisões têm as condições necessárias para promover a quebra das ligações dos reagentes e a formação das ligações dos produtos. Assim, dividiremos os choques entre moléculas dos reagentes em duas classes: os choques não efetivos e choques efetivos, sendo só os choques efetivos capazes de formar os produtos. Como segunda conclusão da Teoria das colisões temos que: *colisão efetiva é aquela capaz de promover a formação de produtos*.

As colisões efetivas ocorrem quando dois fatores são concomitantemente atingidos:

1. As partículas colidem com geometria favorável;
2. As partículas colidem com energia suficiente.

Um dos fatores que determina a efetividade de uma colisão é a geometria (ou posição) de colisão. As moléculas para reagirem devem colidir em posições específicas que favoreçam a quebra das ligações dos reagentes e a formação das ligações do

produtos ao mesmo tempo. Caso a colisão ocorra em qualquer outra posição que não seja adequada a reação não ocorre, como é ilustrado na **Figura 2** com os modelos de interação das moléculas de hidrogênio e cloro.

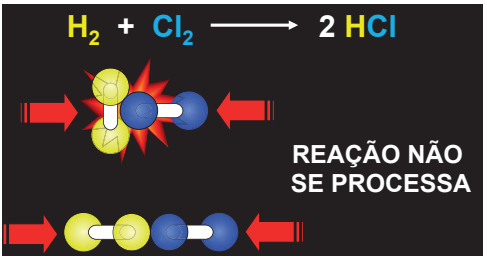


Figura 2. Modelos de interação das moléculas de hidrogênio e cloro (cores fantasia)
Fonte: Elaborado pelos autores.

Além da geometria de colisão adequada, para que o choque seja efetivo, este deve ocorrer com uma energia mínima suficiente para que haja a ruptura parcial das ligações dos reagentes e formação parcial das ligações dos produtos.

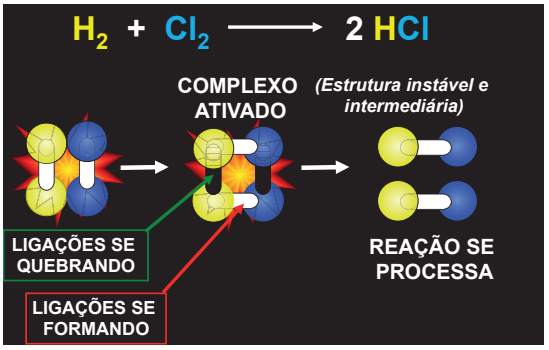


Figura 3. Modelos de interação das moléculas de hidrogênio e cloro (cores fantasia)
Fonte: Elaborado pelos autores.

Em resumo, uma reação química só acontece se, entre as moléculas dos reagentes, ocorrer um choque efetivo que é aquele dotado de geometria adequada e energia mínima suficiente. O choque efetivo leva à formação do complexo ativado, uma espécie intermediária e altamente instável, em que a ligação dos reagentes está parcialmente quebrada e a nova ligação dos produtos está parcialmente formada. A formação do complexo ativado é a etapa intermediária necessária para a formação dos produtos.

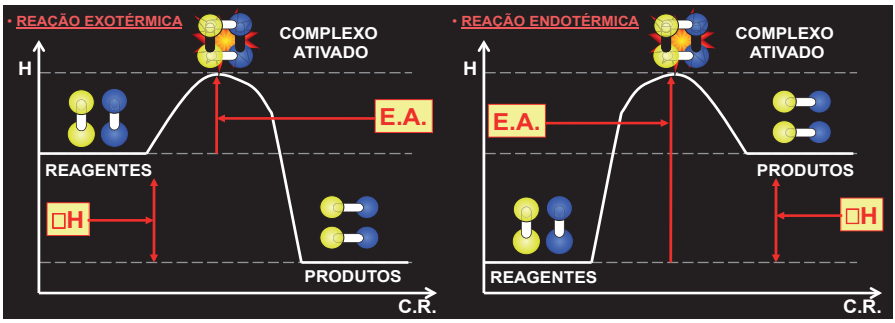


Figura 4. Representação gráfica das energias e das espécies envolvidas em uma reação química (cores fantasia)
Fonte: Elaborado pelos autores.

Observa-se na **Figura 4** que existe uma barreira energética a ser vencida para que as moléculas de reagente se transformem em moléculas de produto. A energia necessária para que haja a formação do complexo ativo é chamada de *energia de ativação (Ea)*. Então podemos definir que:

> Energia de ativação é o valor mínimo de energia que as moléculas de reagentes devem possuir para que uma colisão entre elas seja eficaz. Quanto maior for a energia de ativação, mais lenta será a reação

Para sistematizar os conceitos e suas relações estudadas nessa seção veja o mapa conceitual apresentado na **Figura 5**.

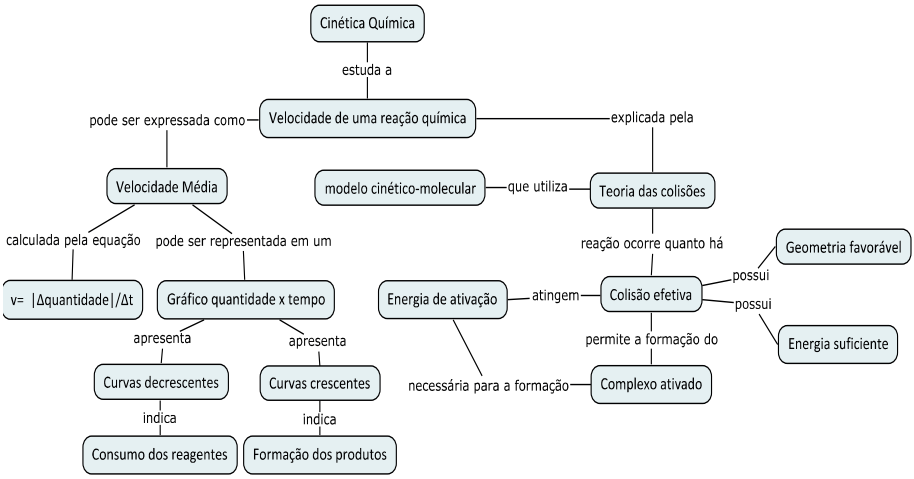


Figura 5. Mapa conceitual com as relações entre os conceitos envolvidos em cinética química
Fonte: Elaborado pelos autores.

A Teoria das Colisões é muito importante dentro da cinética química, pois, através de seu conhecimento, é possível explicar e responder uma série de perguntas como o porquê de temperaturas mais baixas conservarem os alimentos ou ainda porque as reações de nosso metabolismo necessitam de enzimas para ocorrerem. Todas essas respostas vêm da relação da teoria de colisão com os fatores que podem acelerar ou desacelerar uma reação.

5.1.3 Fatores que influenciam a velocidade de uma reação

Na seção anterior apresentamos a Teoria das Colisões, como ela explica os fatores envolvidos na ocorrência de uma reação química e como esses fatores influenciam na velocidade das mesmas. Nessa seção iremos realizar novamente o movimento de transição entre os níveis do conhecimento químico, procurando relacionar a Teoria das Colisões com as evidências empíricas sobre os fatores que influenciam a velocidade de uma reação química.

5.1.3.1 Efeito da concentração

Em um laboratório, foram efetuadas diversas experiências para a reação:

$$2\ H_{2(g)} + 2\ NO_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$$

Com os resultados das velocidades iniciais obtidos, montou-se a seguinte tabela:

Experiências	$[H_2]$	[NO]	v (mol · L^{-1} · s^{-1})
1	0,10	0,10	0,10
2	0,20	0,10	0,20
3	0,10	0,20	0,40

Esse exemplo evidencia um aspecto geral em relação às reações químicas: o aumento da concentração dos reagentes promove um aumento da velocidade da reação. Como estudado na teoria das colisões, para a reação química ocorrer deve haver colisões efetivas entre as moléculas dos reagentes. Quando aumentamos a concentração de um dos reagentes, aumentamos o número de moléculas disponíveis para colidir por unidade de volume. O maior número de partículas implica na maior frequência de colisões entre as moléculas do reagente e aumento das possibilidades de as moléculas colidirem de forma efetiva, o que aumenta a formação de produtos, aumentando assim a velocidade da reação. De modo similar, quando diminuímos a concentração de um reagente, estamos diminuindo a quantidade de choques efeti-

vos, tornando a velocidade da reação menor. Assim, podemos apresentar nossa primeira generalização:

Quando aumentamos a concentração de um reagente, aumentamos a velocidade da reação, e quando diminuímos a concentração, diminuímos a velocidade da reação

5.1.3.2 Efeito da temperatura

Como já discutimos anteriormente, todo alimento tem um prazo de validade. Os alimentos quando expostos, sofrem reações de degradação que promovem seu "apodrecimento" tornando esses alimentos impróprios para consumo. Um alimento fora da geladeira costuma estragar muito mais rapidamente. Observa-se que, quando conservado em temperaturas mais baixas (em torno de 5º nos refrigeradores comuns), a durabilidade do alimento aumenta. Logo, podemos observar que ao diminuir a temperatura do meio desaceleramos a reação de decomposição do alimento.

Quando cozinhamos um alimento em uma panela de pressão, que consegue aquecer a água até temperaturas próximas de 110ºC, observamos que o tempo de cozimento decresce, pois, o aumento da temperatura acelera as reações químicas que ocorrem durante o cozimento. Podemos observar claramente pela análise desses exemplos que a velocidade das reações químicas depende da temperatura.

De acordo com a teoria de colisões sabemos que as moléculas necessitam de uma energia mínima suficiente para sofrerem colisões efetivas. Quando aumentamos a temperatura, estamos aumentando o grau de agitação das moléculas, logo, aumentamos a energia cinética das moléculas do reagente e, consequentemente, passamos a ter um número maior de moléculas que tem energia maior que a energia de ativação. A consequência disso é que ocorre um aumento no número de choques efetivos, então a taxa de formação de produtos é maior e, consequentemente, a velocidade da reação também aumenta. Pensando de maneira análoga, quando diminuímos a temperatura diminuímos também a quantidade de choques efetivos e, consequentemente, diminuímos a velocidade da reação química. Assim, podemos apresentar nossa segunda generalização:

Quanto maior a temperatura, maior será a velocidade da reação

5.1.3.3 Efeito da superfície de contato

Quando estudamos a reação do zinco com ácido clorídrico, observamos que, para uma mesma massa de zinco e mesmo volume de solução de certa concentração de ácido clorídrico, a reação ocorre mais rapidamente quando o zinco colocado para reagir encontra-se moído (pó) quando comparado com o zinco em raspas.

Podemos entender esse efeito quando pensamos que a reação ocorre na superfície de contato entre os íons H^{+}, proveniente do ácido e o zinco. O zinco em pó possui uma superfície de contato muito maior que o zinco em raspas. Quando a superfície de contato entre os reagente é maior, aumenta também o numero de choques efetivos, aumentando assim a velocidade da reação.

Com isso podemos generalizar que:

Em reações das quais participam reagentes que se encontram em diferentes fases, a velocidade será tanto maior quanto maior for a superfície de contato entre essas fases

5.1.3.4 Efeito da pressão

Inicialmente devemos nos atentarmos ao fato de que este efeito só tem influência se um dos reagentes está no estado gasoso. Considerando temperatura e concentração constantes, observamos que ao aumentar da pressão do sistema, diminuímos o volume e, consequentemente, aumentamos a concentração do reagente gasoso. Como já discutimos antes, o aumento da concentração de um reagente aumenta a quantidade de choques efetivos, o que acelera a reação química. Concluímos então que:

Quando aumentamos a pressão do sistema que contém um componente gasoso, aumentamos a velocidade da reação química

5.1.3.5 Catalisador

Existem algumas substâncias que desempenham um papel especial em uma reação química. Como exemplo, podemos citar as enzimas presentes em reações metabólicas que ocorrem em nosso corpo. Nossas reações metabólicas seriam muito lentas sem a presença dessas moléculas, cuja função é acelerar as reações presentes no organismo humano.

Definimos catalisador como uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser efetivamente consumida no processo, ou seja, que mantém sua concentração constante.

Diferentemente dos outros efeitos, o catalisador altera a velocidade da reação, pois fornece um novo mecanismo para a reação ocorrer, ou seja, oferece um novo caminho para que a reação ocorra com energia de ativação menor. Então, na presença do catalisador, a energia de ativação para reação ocorrer será menor e, por isso, sua velocidade será maior.

Podemos observar a diferença entre uma reação catalisada e não catalisada no gráfico apresentado na **Figura 6**.

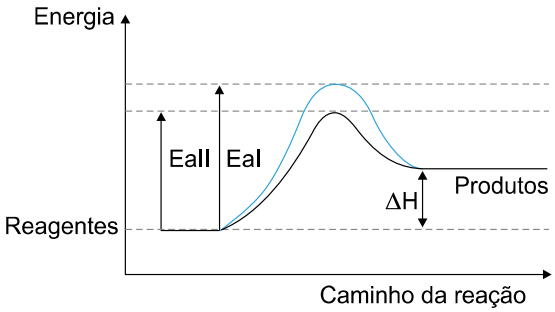


Figura 6. Representação gráfica de uma reação não catalisada e uma reação catalisada
Fonte: Domínio Público.

Repare que a "Energia de ativação I" da reação não catalisada é maior que a "Energia de ativação II" da reação catalisada. Assim, como a energia de ativação representa a barreira energética que as moléculas têm que vencer para que se forme o complexo ativado e, em seguida, o produto seja formado, sempre que uma reação encontrar um mecanismo com menor energia de ativação a mesma será mais rápida. Portanto:

O catalisador provoca o aumenta da velocidade de uma reação em função da diminuição da Energia de ativação necessária para que ela ocorra

5.1.3.6 Lei de velocidade de uma reação

Através de diversos estudos experimentais da velocidade das reações em função da concentração de seus participantes, concluiu-se que a velocidade de uma reação é proporcional à concentração dos reagentes, elevadas a números que são determinados experimentalmente. Para uma reação genérica:

$aA + bB \rightarrow P$

a lei de velocidade ou lei cinética é dada pela expressão:

$$V = k.[A]^x.[B]^y$$

em que:

V é a velocidade (rapidez) da reação;

k é a constante de velocidade (característica da reação e da temperatura);

[A] e [B] são as concentrações dos reagentes A e B, em mol/L;

x e y são expoentes determinados experimentalmente.

Sendo x a ordem da reação em relação ao reagente A, y a ordem da reação em relação ao reagente B e (x+y) a ordem global da reação.

ARGUMENTANDO

Um dos métodos utilizados para verificar a ordem de uma reação é o método das velocidades iniciais. Ele consiste em isolar um concentração de um dos reagentes e modificar a concentração de outro dos reagentes de uma reação para verificar a influência deste na velocidade, depois faz-se o contrário. Voltemos a analisar os resultados experimentais da reação entre hidrogênio e monóxido de nitrogênio:
$2\ H_{2(g)} + 2\ NO_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$

Experiências	$[H_2]$	[NO]	v (mol · L^{-1} · s^{-1})
1	0,10	0,10	0,10
2	0,20	0,10	0,20
3	0,10	0,20	0,40

No primeiro e no segundo experimento a concentração de monóxido de nitrogênio foi mantida constante, assim percebe-se que ao dobrar-se a concentração de hidrogênio, também dobra-se a velocidade da reação. Nesse caso, dizemos que a reação tem ordem 1 em relação ao hidrogênio. Já entre o primeiro e o terceiro experimentos a concentração de hidrogênio foi mantida constante e ao dobrar-se a concentração de monóxido de nitrogênio, quadruplica-se a velocidade da reação. Para esse casos, dizemos a ordem da reação em relação ao monóxido de nitrogênio é 2. Portanto, a equação de velocidade para essa é reação é dada pela expressão:
$V = k\ .\ [H_2]^1\ .\ [NO]^2$
Sendo a ordem da reação igual a 3.

5.1.3.7 Reações elementares e não elementares

As reações podem ser divididas em dois grandes grupos: as reações elementares e as não elementares.

REAÇÕES ELEMENTARES: são reações químicas em que os produtos são formados através de uma única etapa com formação de um único complexo ativado. Como por exemplo:

$$2NO_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow N_2O_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

REAÇÕES NÃO ELEMENTARES: São as reações químicas em que a formação do produto ocorre por meio de várias etapas. O conjunto de etapas que explica a reação não elementar é chamado de mecanismo de reação, sendo cada uma dessas etapas uma reação elementar. Como por exemplo:

$$2NO_{(g)} \rightarrow N_2O_{2(g)}\ (1ª\ Etapa)$$
$$N_2O_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow NO_{2(g)}\ (2ª\ Etapa)$$
$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}\ (GLOBAL)$$

Para escrever a lei de velocidade de uma reação química precisamos ficar atentos em relação ao tipo de reação (elementar ou não elementar). No caso de rea-

ções elementares as ordens de reação coincidem com os respectivos coeficientes estequiométricos, pois a formação de produtos ocorre em única etapa. Então para uma reação elementar genérica:

$aA + bB \rightarrow$ Produtos

$V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$

No caso de uma reação composta de várias etapas (não elementar), a etapa elementar mais lenta determina a velocidade do processo todo.

$2A + 3B \rightarrow A_2B_3$ (Reação Global)

Etapa 1: $2A + B \rightarrow A_2B$ (Etapa Lenta)

Etapa 2: $A_2B + 2B \rightarrow A_2B_3$ (Rápida)

Equação de velocidade: $V = k.[A]^2.[B]$

Argumentando

(PUC-MG) A reação:
$NO_{2(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + NO_{(g)}$
ocorre em duas etapas:
a) • 1ª Etapa:
$NO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + NO_{3(g)}$ (etapa lenta)

b) • 2ª etapa:
$NO_{3(g)} + CO_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + NO_{2\,(g)}$ (etapa rápida)
A lei de velocidade para a reação é:

Resposta:
Como a etapa lenta é determinante da velocidade de uma reação e como para reações elementares as ordens da reação coincidem com os respectivos coeficientes estequiométricos, a alternativa "a" apresenta corretamente a lei de velocidade para a reação em questão.

Propondo

A cabeça de palito de fósforo contém uma substância, dentre outras, chamada trissulfeto de tetrafósforo. Esse composto inflama na presença de oxigênio, ocorrendo, à pressão ambiente, a liberação de calor.

Uma equação que possivelmente representa o processo é dada por:

$$P_4S_{3(s)} + 8\ O_{2(g)} \longrightarrow P_4O_{10(s)} + 3\ SO_{2(g)}$$

Entretanto, um palito de fósforo não se acende, espontaneamente apenas em contato com o oxigênio do ar. Porém, basta um ligeiro atrito com uma superfície áspera para que ele entre em combustão, com emissão de luz e calor.

Em grupo, vocês conseguiriam formular alguma explicação para tal fato? Representem qualitativamente um diagrama de Energia x Caminho da reação para a reação entre o trissulfeto de tretrafósforo e o oxigênio.

5.2 Equilíbrio Químico

Problematizando

La Paz é o município mais populoso da Bolívia. Localiza-se no oeste do país, a 3660 metros de altitude. Você já ouviu falar que os jogadores de futebol, por exemplo da Seleção Brasileira de futebol, sentem falta de ar quando jogam em regiões com altitude muito elevada? Por que isto ocorre? Você já ouviu alguma explicação na televisão ou outro lugar? O que isto tem a ver com equilíbrio químico?

Para entender esses e outros fenômenos vamos estudar com detalhes os equilíbrios químicos.

Compreendendo e discursando

5.2.1 Reações irreversíveis e reações reversíveis

Podemos dividir as reações químicas em duas classes: as reações irreversíveis e as reações reversíveis. Uma reação irreversível é aquela em que pelo menos um dos reagentes é consumido totalmente durante a reação. Este reagente é conhecido como reagente limitante e quando este é totalmente consumido, a reação chega a seu fim.

Como exemplo de uma reação irreversível podemos citar a combustão do etanol:

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

No caso de reações reversíveis os reagentes não são consumidos totalmente. Em uma reação reversível sempre há duas reações concomitantes, uma no sentido de formar produtos e outra no sentido de consumir produtos e formar novamente os reagentes. Então, além de nenhum reagente ser consumido totalmente, as reações químicas não param de ocorrer. Diferentemente de uma reação irreversível, a reação reversível atinge um estado no qual, a partir de determinado momento, as concentra-

ções de todos os participantes não mudam, ficam constantes. Este estado é chamado de estado de equilíbrio químico. Temos como exemplo a síntese da amônia:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$$

Esta representação indica que estão ocorrendo duas reações em sentidos inversos. A reação que acontece no sentido da formação dos produtos é chamada de reação direta. A que ocorre no sentido de formação de reagente é chamada de reação inversa. O estado de equilíbrio químico é atingindo quando a velocidade das duas reações (direta e inversa) são iguais.

Direta: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$ tem como lei de velocidade: $V_d = k_d[N_2]^x.[H_2]^y$

Inversa: $2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$ tem como lei de velocidade: $V_i = k_i[NH_3]^z$

Quando $V_d = V_i$ dizemos que o sistema atingiu o estado de Equilíbrio Químico. Como já havíamos dito antes, quando o sistema atinge o equilíbrio, as concentrações dos participantes tornam-se constantes, não porque as reações pararam de ocorrer, mas porque ambas têm mesma velocidade. Por conta das reações direta e inversa continuarem ocorrendo, dizemos que o equilíbrio químico é um **equilíbrio dinâmico**. Na **Figura 7** são apresentados dois gráficos. No primeiro gráfico temos a variação da velocidade em função do tempo e o instante em que o equilíbrio é atingido. No segundo gráfico temos a variação da concentração dos reagentes e produtos em função do tempo e o instante em que o equilíbrio é atingido.

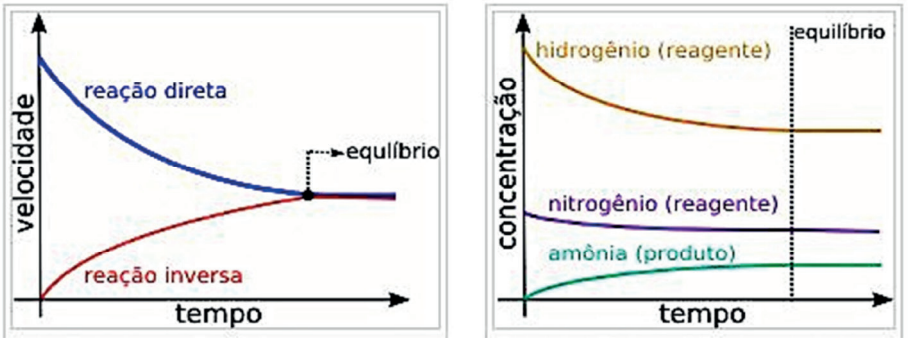


Figura 7. Representação gráfica da variação da velocidade em função do tempo e da variação da concentração dos reagentes e produtos em função do tempo
Fonte: Domínio Público.

É importante ressaltar que, no equilíbrio, as velocidades direta e inversa são iguais e não necessariamente as concentrações dos participantes da reação. No equilíbrio as concentrações de reagente e produtos permanecem constantes.

5.2.2 Equilíbrios químicos homogêneos e heterogêneos

Podemos dividir os equilíbrios químicos em homogêneos e heterogêneos. Equilíbrios homogêneos são aqueles em que todos os participantes estão em uma mesma fase, constituindo, portanto, um sistema homogêneo, como por exemplo:

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftarrows CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

Os equilíbrios heterogêneos são aqueles em que os participantes estão em mais de uma fase, constituindo, portanto, um sistema heterogêneo, como exemplo:

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$$

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

Para entender e interpretar melhor os equilíbrios químicos, vamos a partir de agora definir matematicamente uma expressão para calcular a constante de equilíbrio.

5.2.3 Constante de equilíbrio

Considerando o equilíbrio:

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$$

E que ambas as reações (direta e inversa) são elementares, então podemos escrever as leis de velocidade de cada uma das reações, como segue:

Direta: $V_d = k_d \cdot [N_2O_4]$

Inversa: $V_i = k_i \cdot [NO_2]^2$

Como no equilíbrio $V_d = V_i$, temos que:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]},$$

como a relação $\frac{k_d}{k_i}$ *é constante, definimos a constante de equilíbrio como:*

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

De modo geral, podemos dizer que a expressão da constante de equilíbrio em função das concentrações é definida como a multiplicação das concentrações molares dos produtos dividida pela dos reagentes, todas elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos.

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \qquad K_c = \frac{[C]^c . [D]^d}{[A]^a . [B]^b}$$

Um ponto importante a ser ressaltado é que quando montamos a expressão matemática do equilíbrio, em caso de equilíbrios heterogêneos, os participantes sólidos ou solventes (como a água) não são acrescentados na expressão da constante de equilíbrio, pois suas concentrações permanecem praticamente constantes.

5.2.3.1 Constante de equilíbrio em termos de pressão (K_p)

Equilíbrios químicos envolvendo gases podem ser caracterizados pelo K_c de maneira similar a que demonstramos antes, porém em uma mistura gasosa, como a pressão total do sistema pode ser caracterizada em termos da pressão parcial dos gases, podemos também construir uma expressão matemática para a constante de equilíbrio, não em termos de concentração, mas utilizando a pressão parcial de cada um dos gases participantes.

Considere o equilíbrio:

$$2HI_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

Onde p_i é a pressão parcial de cada gás, logo a constante de equilíbrio em termos de pressão k_p, pode ser escrita como:

$$K_p = \frac{(pH_2).(pI_2)}{(pHI)^2}$$

De modo geral podemos dizer que a expressão da constante de equilíbrio, em termos da pressão parcial dos gases é definida como a multiplicação das pressões parciais de cada gás dos produtos, dividida pela dos reagentes, todas elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos.

Para uma reação genérica:

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} + dD_{(g)} \qquad K_p = \frac{(pC)^c . (pD)^d}{(pA)^a . (pB)^b}$$

Lembrando que essa expressão só é valida para substâncias no estado gasoso.

5.2.4 Deslocamento de equilíbrio e princípio de Le Châtelier

Como visto anteriormente, quando a velocidade da reação direta se iguala à velocidade da reação inversa, o estado de equilíbrio químico é atingido e as concentrações dos participantes ficam constantes. O químico industrial francês Henry Louis Le Châtelier (1850-1936) verificou experimentalmente que se for imposta uma alteração a um sistema químico em equilíbrio, o mesmo se reajusta de modo a reestabelecer uma nova condição de equilíbrio. Essa regularidade no comportamento dos sistemas em equilíbrio ficou conhecida como Princípio de Le Châtelier que pode ser enunciado como: *se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma alteração na concentração, temperatura ou pressão de um dos componentes, o sistema deslocará a sua posição de equilíbrio de forma a contrabalancear o efeito da perturbação.*

Essa compensação da perturbação do equilíbrio químico é chamada de deslocamento do equilíbrio químico. Os fatores que podem deslocar o equilíbrio de uma reação são: concentração dos participantes, temperatura e pressão.

5.2.4.1 Efeito da concentração

Considere o seguinte equilíbrio químico a uma dada temperatura:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2HI_{(g)}$$

Se adicionarmos uma certa quantidade de hidrogênio, estamos fazendo com que, momentaneamente, a concentração desse reagente aumente, causando uma perturbação ao equilíbrio. Quando realizamos essa adição, a velocidade da reação direta é modificada, fazendo com que ela fique momentaneamente com um valor maior que a velocidade da reação inversa. De acordo com o Princípio de Le Châtelier, para compensar o aumento da concentração do reagente, o sistema tende a consumir esse excesso de reagente deslocando o equilíbrio no sentido da formação de produtos, ou seja, deslocando o equilíbrio para a direita. Nesse processo, há consumo de moléculas de iodo e a formação de moléculas de iodeto de hidrogênio. Veja na **Figura 8** a representação gráfica desse deslocamento.

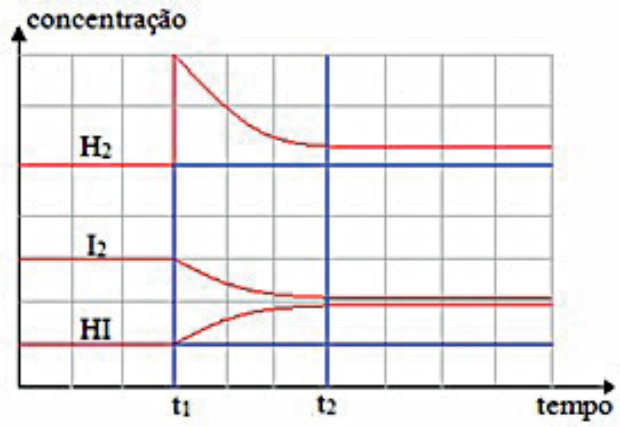


Figura 8. Representação gráfica do deslocamento de equilíbrio da reação
Fonte: Domínio Público.

Como pode ser visto na **Figura 8**, com o deslocamento do equilíbrio, um novo estado de equilíbrio é atingido no tempo t_2 com uma nova relação entre as concentrações dos participantes da reação. Interessante notar que esse deslocamento não promove a alteração no valor da constante de equilíbrio.

De modo análogo, quando diminuímos a concentração de um dos reagentes, o equilíbrio químico é deslocado para a esquerda (sentido de formação dos reagentes) para compensar essa perturbação causada. O mesmo que foi analisado para os reagentes, também vale se a perturbação for causada nos produtos. Quando há aumento na concentração de um produto, o equilíbrio é deslocado no sentido de formar reagentes (consumir o excesso de produto adicionado) e quando diminuímos a concentração de um produto, o equilíbrio é deslocado para a direita para compensar a perturbação.

Em resumo podemos dizer que:

Perturbação	Deslocamento do equilíbrio químico
Aumento da concentração de um participante	Desloca-se no sentido de consumir o participante que foi adicionado.
Diminuição da concentração de um participante	Desloca-se no sentido de repor (produzir) o participante que foi retirado.

5.2.4.2 Efeito da pressão

Baseado no Princípio de Le Châtelier, quando temos um sistema gasoso em equilíbrio à temperatura constante, o aumento da pressão provoca o deslocamento do equilíbrio no sentido da reação que se realiza com contração de volume, e a

diminuição da pressão provoca o deslocamento do equilíbrio, no sentido da reação que se realiza com expansão de volume. Por exemplo, no equilíbrio:

$$\underset{4\text{ volumes}}{1N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)}} \rightleftharpoons \underset{2\text{ volumes}}{2NH_{3\,(g)}}$$

Do lado dos reagentes existe um total proporcional a 4 volumes de reagente e nos produtos apenas 2 volumes. Logo ao aumentar a pressão nesse sistema, o equilíbrio se desloca para a direita, pois ocorre a contração de volume (de 4 para 2 volumes).

Através do mesmo raciocínio, é possível prever que uma diminuição da pressão desloca o equilíbrio da direita para a esquerda (2 para 4).

ATENÇÃO: em equilíbrios como o da reação abaixo em que a quantidade de espécies gasosas é igual nos reagente e produtos, a pressão não tem efeito externo e o equilíbrio não é deslocado:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2HI_{(g)}$$

Outra observação é que o efeito discutido é o da pressão total exercida sobre o sistema e não em relação as pressões parciais dos gases.

Em resumo, podemos dizer:

Perturbação	**Deslocamento do equilíbrio químico**
Aumento da pressão do sistema	Desloca-se no sentido que tem menor número de mols de espécies gasosas.
Diminuição da pressão do sistema	Desloca-se no sentido que tem maior número de mols de espécies gasosas.

5.2.4.3 Efeito da temperatura

Para discutirmos o efeito da temperatura sobre o equilíbrio químico, vejamos o exemplo:

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)} \quad N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)} \quad \Delta H^o = +57 \text{ kJ/mol.}$$

Neste caso a reação direta é endotérmica (absorve calor) e, consequentemente, a reação inversa é exotérmica (libera calor). Um aumento da temperatura desloca o equilíbrio no sentido endotérmico (sentido que absorve o calor fornecido) e uma diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido exotérmico (sentido que repõe o calor retirado).

Atenção para o fato de a mudança da temperatura além de deslocar o equilíbrio, provoca a mudança no valor de sua constante. A constante de equilíbrio de uma reação varia com a temperatura.

Em resumo podemos escrever:

Perturbação	**Deslocamento do equilíbrio químico**
Aumento da temperatura do sistema	Desloca-se no sentido endotérmico.
Diminuição da temperatura do sistema	Desloca-se no sentido exotérmico.

5.2.4.4 Catalisador

O catalisador não provoca deslocamento de equilíbrio químico, pois apenas aumenta a velocidade de uma reação por meio da diminuição da Energia de Avaliação. Esse efeito ocorre tanto para a reação direta quanto para a reação inversa, assim ambas ficam mais rápidas.

Em resumo:

Catalisador não desloca equilíbrio. Um catalisador faz com que um processo chegue mais rapidamente à situação de equilíbrio químico

Argumentando

(UNICAMP) A reação de transformação do dióxido de carbono em monóxido de carbono, representada pela equação abaixo, é muito importante em alguns processos metalúrgicos.

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows 2\ CO_{(g)} \quad \Delta H = 174\ kJ/mol\ de\ carbono$$

A constante de equilíbrio dela pode ser expressa, em termos de pressões parciais, como:

$$K = \frac{(pCO)^2}{pCO_2}$$

Qual é o efeito sobre este equilíbrio quando se:
a) adiciona carbono sólido? Como o carbono está no estado sólido e sua concentração é considerada constante, o mesmo não é adicionado à expressão do equilíbrio e, portanto, não irá alterar o equilíbrio da reação.
b) aumenta a temperatura? Como a reação direta é endotérmica, o aumento da temperatura irá deslocar o equilíbrio para a esquerda no sentido de formação de CO.
c) introduz um catalisador? O catalisador não desloca um equilíbrio químico, apenas aumenta a velocidade de uma reação.

5.2.5 Equilíbrios iônicos

Anteriormente vimos equilíbrio químico de uma maneira geral e o que acontece quando um fator externo ("força externa") age sobre um sistema em equilíbrio. Nessa seção iremos discutir os equilíbrios iônicos que, quando estabelecidos, verifica-se a existência de íons.

Veja as equações de ionização dos seguintes ácidos:

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftarrows H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \qquad K_a = 1{,}8.10^{-5}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \rightleftarrows H^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} \qquad K_a = 4{,}3.10^{-7}$$

Para esses ácidos as expressões de equilíbrio ficam:

$$K_a = \frac{[H^+].[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \; ; \; K_a = \frac{[H^+].[HCO_3{}^-]}{[H_2CO_3]}$$

Como sabemos, quanto maior a quantidade de íons H^+ que o ácido libera, mais forte ele é considerado. Como matematicamente o valor da constante de ionização destes ácidos é calculado pela razão das concentrações dos produtos pelas concentrações dos reagentes, podemos concluir que, quanto maior a constante de ionização de um ácido, maior será a quantidade de produtos (no caso, os íons) e consequentemente, mais forte será o ácido. Conseguimos então, só com os valores das constantes de ionização dos ácidos (cuja maioria já se encontra tabelada em livros), comparar diversos ácidos e sua respectivas forças.

Analogamente, a constante de basicidade é simbolizada por K_b. Como exemplo, para o hidróxido de amônio, temos:

$$NH_4OH_{(aq)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}, \; sendo \; K_b = \frac{[NH_4^+].[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

De maneira geral, podemos concluir que:

Quanto maior for o valor da constante ionização de um ácido ou de uma base, maior sua força

5.2.5.1 Equilíbrio iônico da água

Apesar de a água pura ser um composto molecular, quando medimos sua condutividade encontramos um valor diferente de zero. A explicação para esse fato é que na água líquida ocorre o processo conhecido como equilíbrio de autoionização:

$$H_2O_{(l)} \rightleftarrows H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

cuja constante de equilíbrio chamada de K_w, tem expressão:

$$K_w = [H^+].[OH^-]$$

Sabemos que, a uma temperatura fixa, o valor da constante de equilíbrio não se altera, logo, através da análise deste equilíbrio, podemos observar que a concentração dos íons H^+ (espécie ácida) e OH^- (espécie básica) são inversamente proporcionais. Logo quando a acidez de um meio aumenta (aumento da concentração do íon H^+) a concentração do íon OH^- necessariamente diminui e vice-versa. Nessa perspectiva podemos definir o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução da seguinte maneira:

$$Meio\ neutro: [H^+] = [OH^-]$$
$$Meio\ ácido: [H^+] > [OH^-]$$
$$Meio\ básico: [H^+] < [OH^-]$$

No caso da água pura, a 25ºC, o K_w é igual a $1x10^{-14}$ (como a constante tem valor baixo, é de se esperar uma pequena quantidade de íons em solução, o que justifica o baixo valor de condutividade da água), temos então que para o meio ser neutro, devemos ter:

$[H^+] = [OH^-] = 1x10^{-7}$ mol/L,

Enquanto que para o meio ser ácido ou básico as relações ficam:

$[H^+] > 1x10^{-7}$ mol/L e $[OH^-] < 1x10^{-7}$ mol/L para o meio ácido

$[H^+] < 1x10^{-7}$ mol/L e $[OH^-] > 1x10^{-7}$ mol/L para o meio básico.

5.2.5.2 Escala de pH e pOH

De modo a operacionalizar as medidas de acidez e de basicidade de um meio, o químico dinamarquês Søren Peder Lauritz Sørensen (1868-1939), em 1909, desenvolveu o conceito de potencial hidrogeniônico (pH) e de potencial hidroxiliônico (pOH). Matematicamente o pH é definido como o logaritmo decimal da concentração de íons H^+ em solução e pOH como o logaritmo decimal da concentração de íons OH^- em solução.

$pH = -\log[H^+]$

$pOH = -\log[OH^-]$

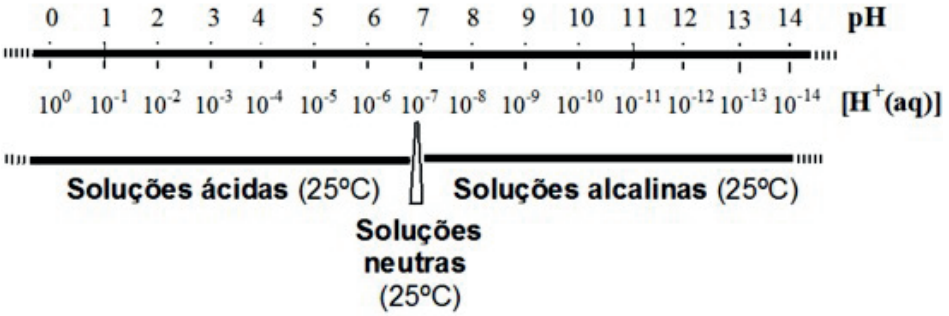
Estendendo a ideia e aplicando o logaritmo decimal à equação de equilíbrio iônico da água, a 25ºC, temos que:

$$pH + pOH = 14$$

De forma resumida, podemos classificar uma solução como ácida, básica ou neutra da seguinte forma:

Meio neutro:	$[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$\Rightarrow$	pH	$= 7$
	$[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$\Rightarrow$	pOH	$= 7$
Meio ácido:	$[H^+] > 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$\Rightarrow$	pH	< 7
	$[OH^-] < 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$\Rightarrow$	pOH	> 7
Meio básico:	$[H^+] < 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$\Rightarrow$	pH	> 7
	$[OH^-] > 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$\Rightarrow$	pOH	< 7

Desses conceitos é que surge a famosa escala de pH e pOH:



Argumentando

(ESAL-MG) Tratando-se de soluções aquosas de ácidos e bases, expressamos, frequentemente, as concentrações do íon hidrogênio e do íon hidroxila, em termos de logaritmo negativo da concentração desses íons. Isto é, pH e pOH respectivamente.
a) Calcule o pH de uma solução cujo pOH é 11.
b) Determine o pH de uma solução cuja concentração hidrogeniônica é 10^{-8}.

Resposta:
Por meio da equação pH + pOH = 14 e substituindo o valor do pOH, temos que o pH da solução é 3.
Sabendo que pH = -log[H^+], temos que:
pH = -log (10^{-8}), portanto o pH da solução será igual a 6.

5.2.6 Solubilidade e Equilíbrio Químico

Quando preparamos um copo de leite com açúcar é comum observarmos, que ao fundo sobra uma parte do açúcar sem dissolver. Isso indica que o solvente tem um limite para dissolver o soluto que adicionamos. Definimos então:

Solubilidade ou coeficiente de solubilidade é o nome dado à máxima quantidade de uma substância que conseguimos dissolver em uma quantidade especificada de solvente, a uma dada pressão e temperatura

Como já estudamos, de acordo com o coeficiente de solubilidade, podemos classificar as soluções em insaturadas, saturadas e supersaturadas. Quando adicionamos uma quantidade de soluto maior do que o coeficiente de solubilidade, o solvente dissolve o máximo possível (formando solução saturada) e o excedente precipita como sólido ao fundo do recipiente, esse sistema formado pela solução saturada mais o sólido é que forma a solução saturada com corpo de fundo.

O caso da solução saturada com corpo de fundo é na verdade muito interessante do ponto de vista dos equilíbrios químicos. Na realidade, quando há formação de precipitado, a dissolução do sólido não para de ocorrer. O que ocorre é que quando o sistema tem uma solução saturada com corpo de fundo, ocorre uma reação inversa, como mesma velocidade, no sentido de formar mais precipitado. Como as reações de dissolução e de precipitação têm a mesma velocidade, elas caracterizam um equilíbrio químico.

5.2.6.1 Produto de solubilidade

Tomando como exemplo o equilíbrio abaixo:

$$BaSO_{4(aq)} \rightleftarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

Podemos escrever sua constante de equilíbrio da seguinte forma:

$K_{ps} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$

A constante Kps é chamada de produto de solubilidade. Observando a expressão é fácil perceber que, como a concentração do sólido é considerada constante e não é adicionada à expressão, o Kps sempre terá o aspecto de um produto de concentrações de íons em solução. Daí o nome produto de solubilidade.

ATENÇÃO: apesar de existir uma relação entre a solubilidade, e o produto de solubilidade (Kps), deve se tomar muito cuidado para não confundir os dois conceitos. Solubilidade é o nome dado à máxima quantidade de soluto que conseguimos dissolver em uma certa quantidade de solvente, a uma dada temperatura. Já o produto de solubilidade se refere à constante de um equilíbrio químico.

ARGUMENTANDO

No equilíbrio heterogêneo há um sólido em equilíbrio com seus íons dissolvidos na solução saturada, a concentração desses íons na solução saturada, supondo 1 litro, é a solubilidade do composto iônico, em mol.L^{-1}. Esta solubilidade é representada por S. Vamos ver um exemplo:
A concentração, em mol.L^{-1}, dos íons pode ser calculada da seguinte forma:

$$CaSO_4\,(s) \rightleftharpoons \underset{1S}{Ca^{2+}\,(aq)} + \underset{1S}{SO_4^{2-}\,(aq)}$$

Resposta:
Substituindo na expressão de K_{PS}, encontramos uma relação entre S e KPS. Sendo solubilidade do sulfato de cálcio é S, em mol.L^{-1}, então podemos usar o produto de solubilidade da seguinte forma:
$K_{PS} = [Ca^{2+}].[SO4^{2-}]$
$K_{PS} = S \,.\, S = S^2$
Como o valor de K_{PS} é $5x10^{-5}$, então a solubilidade do sulfato de cálcio a 25ºC é:
$5x10^{-5} = S^2$
$S^2 = 5x10^{-5}$
$S = 7{,}07x10^{-3}$ mol.L^{-1}

5.2.7 HIDRÓLISE SALINA

Quando preparamos uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) e medimos o pH da solução, a 25ºC, encontramos o valor de pH = 7, indicando uma solução neutra. Quando preparamos uma solução de mesma concentração de cloreto de amônio (NH_4Cl) ou cianeto de sódio (NaCN), à mesma temperatura, observamos que os valores de pH de ambas soluções são diferente de sete, ou seja, as soluções não têm caráter neutro.

No caso do NaCN, o sal sofre dissociação liberando os íons Na^+ e CN^- em água. Como o íon CN^- é proveniente de um **ácido fraco**, tende a reagir com a água para formar o ácido HCN, como mostrado pela equação:

$$CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows HCN_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

A reação produz íons hidroxila, OH^-, aumentando a concentração desse íon na solução (comparada à água pura). O meio adquire caráter básico (pH maior que de 7). Os íons sódio, provenientes da dissociação do sal, permanecem em solução sem reagir com a água.

O mesmo acontece com a solução de cloreto de amônio. Com a dissociação do sal são produzidos os íons NH_4^+ e Cl^-. Como o íon NH_4^+ é proveniente de uma **base fraca**, tende a reagir com a água para formar a base NH_4OH, de acordo com a equação:

$$NH^{+}_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH_4OH_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$$

A reação produz íons H^+, aumentando a concentração desse íon na solução (comparada à água pura). O meio adquire caráter ácido (pH menor que 7). Os íons cloreto, provenientes da dissociação do sal, permanecem em solução sem reagir com a água.

Para os dois exemplos demonstrados acima, dizemos que ocorreu hidrólise salina.

Hidrólise salina é o nome do processo em que o cátion e/ou ânion proveniente(s) de um sal reage(m) com a água

Isso explica o caso do NaCl, que por ser um sal com íons provenientes de ácido forte e de base forte, não sofre hidrólise. E o meio permanece neutro. Caso tenhamos ainda um sal formado por cátion de base fraca ou ânion de ácido fraco como NH_4CN, ocorre a hidrólise do cátion e do ânion. O ácido e a base formados nas reações de hidrólise são fracos. Neste caso é necessário consultar os valores das constantes do ácido fraco e da base fraca. Consultando o valor de Ka do HCN ($4{,}9x10^{-10}$) e o de Kb do NH_4OH ($1{,}8x10^{-5}$), verificamos que Kb > Ka, o que significa que a base formada é menos fraca que o ácido. Assim, a solução aquosa do sal será básica (Caso acontecesse o contrário, Ka > Kb, a solução seria ácida).

5.2.7.1 Constante de hidrólise

Como hidrólises salinas são equilíbrios químicos, podemos escrever suas respectivas constantes de hidrólise (K_h)

Para a hidrólise do íon CN^- exemplificado anteriormente:

$$CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows HCN_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$K_h = \frac{[HCN].[OH^-]}{[CN^-]},$$

$$agora\ quando\ multiplicamos\ o\ numerador\ e\ denomindadr\ por\ [H^+]$$

$$K_h = \frac{[HCN].[OH^-].[H^+]}{[CN^-].[H^+]},$$

$$porém\ para\ o\ HCN\ temos: K_a = \frac{[H^+].[CN^-]}{[HCN]},$$

$$podemos\ resumir:$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

De forma análoga, quando ocorre hidrólise do cátion, provenientes de uma base fraca podemos escrever a constante de hidrólise, K_h:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Essas fórmulas ajudam a explicar quantitativamente porque só íon de ácido fraco ou base fraca sofre hidrólise. Quanto mais fraco for o ácido, menor será o valor de Ka. Pela fórmula, quanto menor for Ka, maior será Kh e, portanto, mais intensa será a hidrólise. Raciocínio semelhante se aplica no caso de uma base fraca.

Em resumo, podemos dizer que:

Solução de sal de **ácido fraco** e **base forte** tem caráter básico
Solução de sal de **ácido forte** e **base fraca** tem caráter ácido
Solução de sal de **ácido forte** e **base forte** é neutra

Propondo

Retornando a nosso problema inicial, La Paz é o município mais populoso da Bolívia. Localiza-se no oeste do país, a 3660 metros de altitude. Você já ouviu falar que os jogadores de futebol, por exemplo da Seleção Brasileira, sentem falta de ar quando jogam em regiões com altitude muito elevada? Por que isto ocorre? Você já ouviu alguma explicação na televisão ou outro lugar? O que isto tem a ver com equilíbrio químico?

Sabe-se que, no sangue, as moléculas de hemoglobina e de gás oxigênio dissolvido estão em equilíbrio com a oxiemoglobia. Este equilíbrio pode ser representado por:

hemoglobina + oxigênio ⇔ oxiemoglobina

De uma maneira geral podemos dizer que a oxiemoglobina é responsável pelo transporte de oxigênio no organismo, essencial à vida. A hipoxia, conhecida como o "mal da alturas", consiste na deficiência da quantidade de oxigênio que chega aos tecidos do corpo e causa dor de cabeça, náuseas, fadiga e outros incômodos.

Sabendo que em regiões elevadas a quantidade de oxigênio diminui deixando o ar rarefeito, formulem alguma explicação, em grupo, para o fato dos jogadores da seleção brasileira reclamarem de cansaço quando jogam em La Paz?

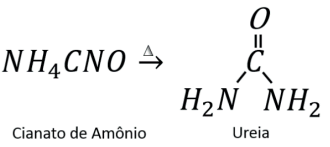
6 COMPOSTOS DE CARBONO

Problematizando

Entre os séculos XVIII e XIX os cientistas começaram a estudar compostos provenientes de organismos vivos e perceberam suas discrepantes características quando comparados aos compostos inorgânicos, provindo de minerais. Sendo assim, constituíram uma nova área da Química, denominada Química Orgânica, dedicada especialmente ao estudo e identificação destes compostos.

Em 1807, o químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) desenvolveu a teoria da Força Vital, na qual afirmava que os compostos orgânicos só poderiam ser produzidos por organismos vivos, ou seja, era necessário a "força vital" para a síntese de tais compostos.

No entanto, no ano de 1828, o químico alemão Friedrich Wöhler publicou um trabalho apresentando a síntese da ureia (composto orgânico presente na urina dos mamíferos) por meio do aquecimento de uma solução aquosa de cianato de amônio (composto inorgânico). A reação pode ser representada pela seguinte equação química:



Esse marco experimental associado a várias outras evidências de síntese de compostos orgânicos a partir de substâncias tipicamente inorgânicas fizeram que a Teoria da Força Vital fosse descartada pela comunidade científica. Atualmente, os **compostos orgânicos** são definidos como aqueles que possuem **carbono como elemento principal de sua estrutura**, sejam ou não produzidos por organismos vivos. Portanto, a **Química Orgânica** é o ramo da química que estuda os **compostos de carbono**.

Você pode estar se perguntando: Por que há uma ramo da química destinado a estudar compostos de carbono? Por que é importante estudar os compostos de carbono? O que há de especial nessa classe de compostos?

Ora, estudamos Química Orgânica porque grande parte das moléculas que torna a vida possível contém carbono, tais como: proteínas, enzimas, vitaminas, lipídios, carboidratos etc. Assim, as reações que ocorrem em sistemas vivos, incluindo nosso corpo, são reações orgânicas. Além disso, os químicos orgânicos vêm aprendendo a produzir milhões de compostos orgânicos sintéticos que não são encontrados na natureza.

Veja alguns exemplos de materiais comuns que contêm principalmente compostos orgânicos:

1. Materiais derivados de seres vivos (vegetais ou animais) tais como: alimentos de um modo geral, madeira, papel, couro, algodão, linho, sisal, seda, gelatinas, ceras, resinas, aromas e perfumes, etc.
2. Materiais derivados de petróleo, como: gasolina, querosene, óleos lubrificantes, asfalto, etc.
3. Materiais sintetizados a partir de produtos do petróleo, carvão ou de seres vivos, incluindo: medicamentos, tintas, vernizes, corantes, plásticos, colas, etc.

Portanto, a Química Orgânica é um ramo da Química extremamente vasto e ligado a diversos processos naturais e sociais importantes.

Compreendendo e discursando

Vimos que a Química Orgânica estuda os compostos de carbonos tanto de origem natural quanto sintética. Então, o protagonista da Química Orgânica é o átomo de carbono. Mas, por que o átomo de carbono consegue formar tantos compostos diferentes? Quais as características que tornam os átomos de carbono diferentes dos demais átomos no que se refere à variedade de tipos de compostos?

Do ponto de vista histórico, o químico alemão Friedrich August Kekulé (1829-1896) já havia notado as características singulares do carbono durante a formulação da Teoria das Estruturas Químicas no ano de 1857. Particularmente sobre o carbono, Kekulé apresentou 3 postulados. O primeiro postulado afirma que o carbono é tetravalente e, assim, é capaz de se ligar a 4 outros átomos. O segundo postulado afirma que as valências do carbono são iguais entre si, por isso há equivalência entre qualquer uma das quatro ligações ao redor do carbono. Por fim, o terceiro postulado indica que o carbono é capaz de formar cadeias, ou seja, ligações químicas sucessivas entre si e com outros elementos.

Apesar de alguns conceitos não serem mais utilizados atualmente como a ideia de valência, os postulados de Kekulé e, principalmente, sua Teoria das Estruturas foram fundamentais para o desenvolvimento da Química Orgânica. Como consequência desses estudos, o ramo da Química Orgânica experimentou um crescimento vertiginoso. Dentre os que impulsionaram o desenvolvimento das investigações estruturais estão Archibald Scott Couper, Edward Frankland, Charles Adolphe Wurtz, Alexander Crum Brown, Emil Erlenmeyer, e Aleksandr Mikhailovich Butlerov.

Para iniciarmos as discussões acerca das questões anteriores, vamos começar analisando a estrutura do átomo de carbono. O carbono tem número atômico

igual a 6 e seu isótopo mais estável tem número de massa igual 12. Por isso, temos a seguinte distribuição eletrônica:

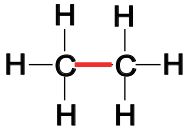
$$^{12}_{6}C \Rightarrow 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$

O átomo de carbono apresenta apenas duas camadas eletrônicas e possui 4 elétrons na camada de valência. Se olharmos na Tabela Periódica veremos que ele está situado no segundo período e no grupo 14 ou IVA. Conforme já havíamos estudado, os átomos do segundo período à esquerda do carbono têm a tendência de perder elétrons e os átomos à direita têm a tendência de receber elétrons. Essa posição central no período indica que o carbono apresenta a tendência de compartilhar elétrons, ou seja, de realizar **quatro ligações covalentes**. Essas características, ser um átomo bastante pequeno e fazer uma grande quantidade de ligações, fazem com que o átomo de carbono seja bastante versátil. O carbono pode compartilhar elétrons com vários tipos de átomos, inclusive com outros átomos de carbono. Além disso, os átomos de carbono são capazes de realizar diversas ligações sucessivas, formando cadeias. Tais cadeias podm ser abertas ou fechadas (anéis); tanto as cadeias abertas como as fechadas podem se ramificar e ligar-se umas às outras. Consequentemente, o carbono é capaz de formar milhões de compostos estáveis com uma gama enorme de propriedades químicas.

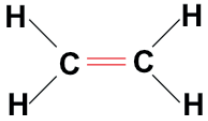
6.1 Tipos de ligação entre carbonos

Os átomos de carbono podem estabelecer tipos diferentes de ligação entre si e entre outros átomos, formando ligações simples, duplas ou triplas.

a) Ligação simples – C_2H_6



b) Ligação dupla – C_2H_4



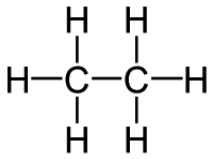
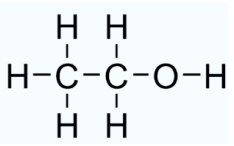
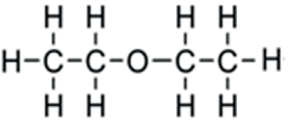
c) Ligação tripla – C_2H_2

6.2 Cadeias carbônicas

6.2.1 Representação

As cadeias carbônicas podem ser representadas de três formas: a fórmula estrutural completa, a fórmula estrutural condensada e a estrutura em bastão. Essas diferentes maneiras foram desenvolvidas para facilitar a representação, uma vez que existem longas cadeias carbônicas.

a) Fórmula estrutural completa:

 **Etano**	 **Etanol**	 **Etóxi-etano**

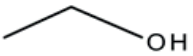
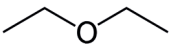
Nessa representação todos os átomos e todas as ligações covalentes são explicitadas. Átomos diferentes de carbono e hidrogênio são denominados **heteroátomos** quando encontram-se ligados entre dois átomos de carbono.

b) Fórmula estrutural condensada (ou simplificada):

$H_3C - CH_3$ **Etano**	$CH_3 — CH_2OH$ **Etanol**	$CH_3 — CH_2 — O — CH_2 — CH_3$ **Etóxi-etano**

Nessa representação, as ligações entre os átomos de hidrogênio e carbono podem ser suprimidas.

c) Estrutura de bastão (ou fórmula de linha):

Etano	 Etanol	 Etóxi-etano

Nessa representação, os C, CH, CH_2 e CH_3 ficam todos subentendidos, embora possam, às vezes, serem escritos os grupos terminais da cadeia e das ramificações. Porém, quando houver átomos diferentes do carbono e do hidrogênio, os mesmos precisam ser explicitados.

6.2.2 Classificação dos átomos de carbono

Os átomos de carbono podem ser classificados quanto ao número de ligações com outros átomos de carbono como:

a) Carbono Primário: ligado apenas a 1 átomo de carbono;
b) Carbono Secundário: ligado a 2 átomos de carbono;
c) Carbono Terciário: ligado a 3 átomos de carbono;
d) Carbono Quaternário: ligado a 4 átomos de carbono.

6.2.3 Classificação das cadeias carbônicas

De modo geral, as cadeias carbônicas se dividem em dois grandes grupos: as cadeias abertas e as cadeias fechadas.

6.2.3.1 Cadeias abertas (acíclicas)

As cadeias abertas podem ser classificadas a partir de três critérios:

a) **Quanto à natureza dos átomos**
1. Homogênea: *não possui heteroátomo*
2. Heterogênea: *possui heteroátomo*

b) **Quanto à disposição dos átomos**
1. Normal: apenas carbonos primários e secundários
2. Ramificada: carbonos terciários e/ou quaternários

c) **Quanto à ligação entre os átomos de carbono**
1. Saturada: apenas ligações simples
2. Insaturada: ligações duplas e/ou triplas

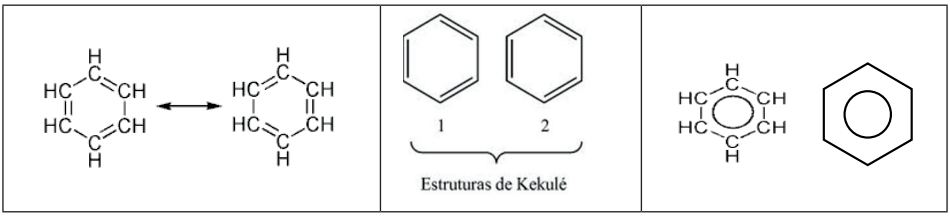
6.2.3.2 Cadeias fechadas (cíclicas)

As cadeias fechadas podem ser classificadas a partir de dois critérios:

a) **Aromáticas:** cadeias que apresentam um arranjo de alternância[43] de ligações simples e duplas com os átomos contribuintes no mesmo plano (coplanares) dispostos em um ou mais anéis. O exemplo mais conhecido acerca da aromaticidade é o benzeno. Repare que o anel benzênico apresenta ligações simples e duplas alternadas. Essas ligações, entretanto, não apresentam comprimentos de ligação característicos de ligações simples e ligações duplas, fato que sugere uma alternância entre as mesmas. Esse fenômeno é conhecido como ressonância. Em função disso, o anel benzênico

[43] De maneira mais precisa precisam apresentar um certo número de elétrons π deslocalizados que é um número par, mas não um múltiplo de 4. Isto é, um número de 4n + 2 elétrons π, onde n = 0, 1, 2, 3, e assim por diante. Entretanto, em nível médio, as cadeias comumente utilizadas podem ser identificadas com os critérios expostos.

pode ser simplesmente representado com um anel no centro de acordo com as figuras abaixo.



A cadeia aromática pode ser classifica de acordo com o número de anéis aromáticos como:

1. Monocíclica: possui um único anel aromático.

2. Policíclica: possui dois ou mais anéis aromáticos.

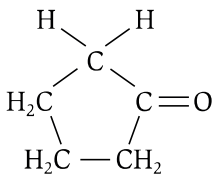
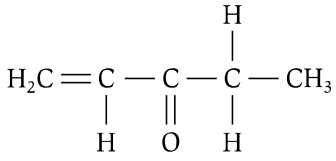
b) **Alicíclica:** não apresenta aromaticidade.

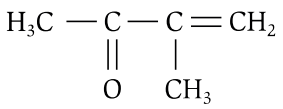
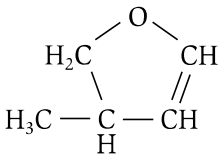
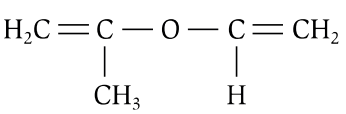
Se classificam da mesma forma que as cadeias abertas, ou seja, com os critérios relacionados à natureza dos átomos, à disposição dos átomos e à ligação entre os átomos de carbono.

Por fim, é importante destacar que o termo **cadeia alifática** se refere à cadeia aberta ou fechada, que não possui aromaticidade.

Argumentando

(UFPB) A estrutura do composto orgânico de fórmula molecular C_5H_8O que apresenta cadeia ramificada, insaturada, heterogênea e alicíclica é:

a) 	Utilizando os dados apresentados na seção anterior, podemos classificar essa cadeia como fechada, alicíclica (não apresenta aromaticidade), homogênea (não apresenta heteroátomo), normal (não apresenta carbono terciário ou quaternário) e saturada (apresenta apenas ligações simples entre os átomos de carbono)
b) 	Podemos classificar essa cadeia como aberta, homogênea (não apresenta heteroátomo), normal (não apresenta carbono terciário ou quaternário) e insaturada (apresenta ligação dupla entre os átomos de carbono).

c) 	Podemos classificar essa cadeia como aberta, homogênea (não apresenta heteroátomo), ramificada (apresenta carbono terciário) e insaturada (apresenta ligação dupla entre os átomos de carbono).
d) 	Podemos classificar essa cadeia como fechada, alicíclica (não apresenta aromaticidade), heterogênea (apresenta heteroátomo), ramificada (apresenta carbono terciário) e insaturada (apresenta ligação dupla entre os átomos de carbono). Assim, essa é a alternativa correta.
e) 	Podemos classificar essa cadeia como aberta, heterogênea (apresenta heteroátomo), ramificada (apresenta carbono secundário ligado a heteroátomo) e insaturada (apresenta ligações duplas entre os átomos de carbono).

6.3 Nomenclatura de compostos orgânicos

Devido ao rápido avanço da Química Orgânica, viu-se a necessidade de padronizar a nomenclatura dos compostos por meio de uma "nomenclatura universal". A **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) é o órgão responsável pela sistematização da nomenclatura dos compostos orgânicos.

Os compostos orgânicos são nomeadas a partir de uma estrutura comum básica:

Prefixo + Infixo + Sufixo

Prefixo – indica o número de átomos de carbono.

Infixo (intermediário) – indica o tipo de ligação entre os átomos de carbonos.

Sufixo – indica a função orgânica a que o composto pertence.

A seguir temos a tabela com os prefixos e os infixos utilizados para nomear compostos orgânicos. Os sufixos serão abordados mais à frente juntamente com o estudo das funções orgânicas.

Prefixo	Infixo
1 C – Met	Simples – AN
2 C – Et	DUPLAS
3 C – Prop	1 Dupla – EN
4 C – But	2 Duplas – DIEN
5 C – Pent	3 Duplas – TRIEN
6 C – Hex	TRIPLAS
7 C - Hept	1 Tripla – IN
8 C – Oct	2 Triplas - DIIN
9 C – Non	3 Triplas - TRIIN
10 C – Dec	DUPLA E TRIPLA
11 C - Undec	1 Dupla e 1 Tripla - ENIN

Grupo funcional é o nome dado ao grupo de átomos, ligados de forma determinada, que confere *propriedades e composição química semelhantes* a uma série de compostos orgânicos diferentes. Assim, a fim de organizar e agrupar o estudo sobre os compostos orgânicos, os diversos compostos orgânicos são agrupados em **classes funcionais ou funções orgânicas**. Nas próximas seções apresentamos as principais classes funcionais de compostos orgânicos.

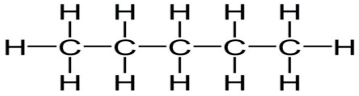
6.4 Hidrocarbonetos

São compostos formados, unicamente, por carbono (C) e hidrogênio (H), sendo a base de outras cadeias maiores. O sufixo para nomear hidrocarbonetos é **"o".**

Os hidrocarbonetos são classificados de acordo com o tipo de ligação entre os átomos de carbono tal como alcanos, alcenos, alcinos e alcadienos.

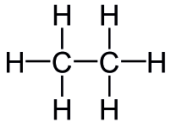
6.4.1 Alcanos

São hidrocarbonetos de cadeias abertas e saturadas. Vejamos alguns exemplos de alcanos e sua respectiva nomenclatura.



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
5	**Simples**	**Hidrocarboneto**
Pent	**an**	**o**

Assim, o nome desse alcano é pentano.



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
2	**Simples**	**Hidrocarboneto**
Et	**an**	**o**

Portanto, o nome do composto é etano.

O hidrocarboneto mais simples e abundante é o **metano (CH_4)**, é um gás em temperatura ambiente, incolor, altamente inflamável e solúvel apenas em solventes orgânicos. Ele é formado a partir da fermentação de resíduos orgânicos, erupção de vulcões e extração de combustível mineral. Por ser altamente inflamável em contato com o ar, qualquer faísca pode gerar explosões, as quais são muito comuns em minas de carvão. Se inalado, pode causar parada cardíaca, asfixia e, em grande quantidade, levar à inconsciência.

6.4.2 Alcenos

São hidrocarbonetos insaturados de cadeia aberta, cuja insaturação é uma ligação dupla. Para alcenos com quatro ou mais carbonos há a necessidade de numeração da localização da instauração no composto. Esta é feita numerando os carbonos da cadeia principal, partindo de uma das extremidades, de modo que a insaturação esteja no carbono de **menor número** possível e, na nomenclatura, deve anteceder o intermediário, do qual é separado por um hífen.

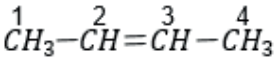
Exemplos:

$$H_2\overset{1}{C} = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C}H_2 - \overset{5}{C}H_3$$

Assim, para o composto acima:

PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
5	**Dupla no Carbono 1**	**Hidrocarboneto**
Pent	**1 - en**	o

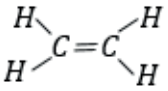
Portanto a nomenclatura, segundo a IUPAC, do exemplo anterior é **pent-1-eno**[44].



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
4	**Dupla no Carbono 2**	**Hidrocarboneto**
But	**2 - en**	**o**

Sendo assim, o nome da molécula acima é **but-2-eno**.

O eteno ou etileno é um dos alcenos mais importantes quanto à aplicação industrial. É utilizado como base na síntese de diversos polímeros que dão origem a plásticos.

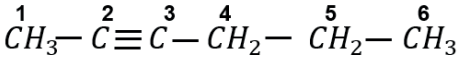


Eteno ou Etileno

6.4.3 Alcinos

São hidrocarbonetos que possuem cadeia aberta e uma tripla ligação entre os átomos de carbono. Para nomear alcinos, aplicamos as mesmas regras utilizadas para os alcenos.

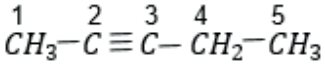
Exemplos:



[44] Atenção para o fato de alguns exercícios de vestibular e alguns livros apresentarem a nomenclatura antiga de compostos orgânicos com numeração. Assim, esses compostos podem aparecer com a numeração na frente do nome, por exemplo, 1-penteno.

PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
6	Tripla no Carbono 2	Hidrocarboneto
Hex	2 - in	o

O nome do respectivo hidrocarboneto, portanto, é **hex-2-ino**.

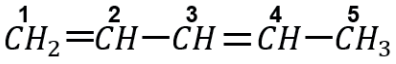


PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
5	**Tripla no Carbono 2**	**Hidrocarboneto**
Pent	**2 - in**	**o**

A nomenclatura IUPAC é **pent-2-ino.**

6.4.4 Alcadienos

Esses hidrocarbonetos possuem cadeia aberta e **duas ligações duplas**. A nomenclatura segundo a IUPAC é feita de modo a que os carbonos com duplas ligações apresentem a menor numeração possível, partindo de uma das extremidades. Os números dos carbonos que possuem as insaturações são colocados antes do intermediário e separados por vírgula, segue um exemplo:



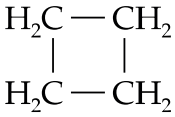
PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
6	**Duplas nos Carbonos 1 e 3**	**Hidrocarboneto**
Hex	**1,3 - dien**	**o**

Assim, o nome do composto, segundo a IUPAC, é **hex-1,3-dieno ou hexa-1,3-dieno**.

6.4.5 Ciclanos ou cicloalcanos

São hidrocarbonetos de cadeia fechada e saturada. A nomenclatura é análoga aos hidrocarbonetos de cadeia aberta, com a adição do prefixo “ciclo”.

Exemplo:



ou

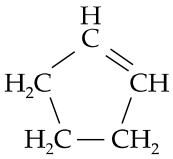
PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
4	**Simples**	**Hidrocarboneto**
ciclоprop	an	o

Portanto, o nome do composto é **ciclopropano**.

6.4.6 Ciclenos ou cicloalcenos

Possuem cadeia fechada com uma ligação dupla. A nomenclatura é análoga aos ciclanos. Para apenas 1 ligação dupla, em compostos cíclicos, não há necessidade de numeração.

Exemplo:



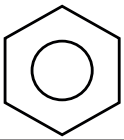
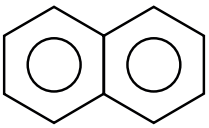
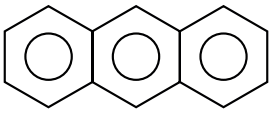
ou

PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
5	**dupla**	**Hidrocarboneto**
Ciclopent	**en**	**o**

Assim, o nome do composto, segundo a IUPAC, é **ciclopenteno**.

6.4.7 Compostos aromáticos

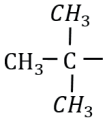
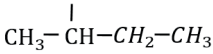
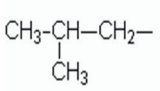
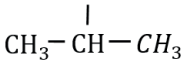
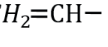
Possuem cadeia fechada e pelo menos um anel aromático (ligações simples e duplas alternadas em ressonância) em sua estrutura. Comumente os compostos aromáticos são nomeados por nomes usuais ou nomes particulares. Veja os principais exemplos.

		
Benzeno	Naftaleno	Antraceno

6.4.8 Compostos ramificados

Para definirmos os compostos ramificados, precisamos primeiro compreender o conceito de **cadeia principal**. A cadeia principal de um composto orgânico é aquela que, em ordem de prioridade, deve possuir o grupo funcional, o maior número de insaturações e a sequência mais longa de carbonos da cadeia. Em caso de duas sequências igualmente longas, a cadeia principal será a mais ramificada.

Todos os átomos de carbono que não pertencerem à cadeia principal pertencem às ramificações. As principais possíveis ramificações, quando estudadas isoladamente, são denominadas **grupos substituintes**, conforme observado no quadro abaixo.

Grupo substituinte	Nome	Grupo substituinte	Nome
H_3C-	**metil**		**terc-butil**
H_3C-CH_2-	**etil**		**sec-butil**
$H_3C-CH_2-CH_2-$	**n-propil ou propil**		**isobutil**
	**isopropil**		**fenil**
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-$	**n-butil ou butil**		**vinil**

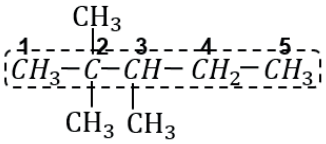
Para nomear compostos ramificados convém realizar três etapas:

1) encontrar e nomear a cadeia principal;
2) numerar e nomear os grupos substituintes;
3) organizar o nome completo do composto.

O nome completo do composto é constituído de duas partes:

nome dos substituintes (em ordem alfabética) - nome da cadeia principal

Exemplos:



1ª etapa:

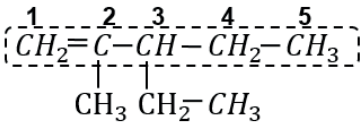
A cadeia principal apresenta 5 carbonos saturados, portanto, seu nome será **pentano.**

2ª etapa:

A numeração que apresenta os menores números é aquela iniciada da direita. Há dois substituintes metil na posição 2 e um substituinte metil na posição 3. Esses três substituintes devem ser agrupados com o sufixo adequando, portanto, teremos **2,2,3-trimetil.**

3ª etapa:

O nome completo do composto ramificado em questão é **2,2,3-trimetil-pentano**[45]**.**



1ª etapa:

A cadeia principal apresenta 5 carbonos e uma ligação dupla no carbono de posição 1, portanto, seu nome será **pent-1-eno.**

2ª etapa:

A numeração foi feita em função da posição da insaturação. Há um substituinte metil na posição 2 e um substituinte etil na posição 3. Esses dois substituintes devem ser escritos em ordem alfabética, portanto, teremos **3-etil-2-metil**[46]**.**

3ª etapa:

O nome completo do composto ramificado em questão é **3-etil-2-metil-pent-1-eno.**

[45] Atenção para a regra de separar número de número usando vírgula e separar número de palavrar e palavra de palavra usando hífen.

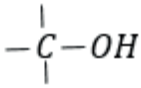
[46] Os prefixos de quantidade (di, tri, tetra etc.) não devem ser considerados quando da organização dos nomes dos substituintes em ordem alfabética.

6.5 Compostos orgânicos oxigenados

Como já exposto anteriormente, os diversos compostos orgânicos são agrupados em **classes funcionais ou funções orgânicas**. Até então foram estudados os hidrocarbonetos, compostos que possuem apenas carbono e hidrogênio em sua estrutura. Nessa seção apresentaremos as funções orgânicas que possuem oxigênio.

6.5.1 Álcoois

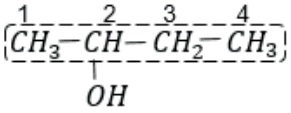
Os álcoois são compostos que apresentam como característica o grupo funcional hidroxila (-OH) ligado a um carbono saturado. A forma geral de um álcool é dada por:



A nomenclatura dos álcoois é feita de maneira análoga a dos hidrocarbonetos, no entanto o **sufixo** para a função álcool é "**ol**".

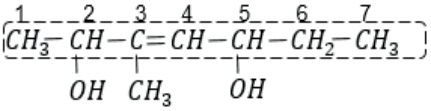
Quando um álcool apresenta uma cadeia aberta com mais de dois átomos de carbono, indicamos o número do carbono em que a hidroxila está ligada. A numeração da cadeia principal deve ser de modo a que o carbono ligado ao grupo funcional possua o menor número possível.

Exemplos:



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
4	**Simples**	**Álcool no Carbono 2**
But	**an**	**2-ol**

Assim, o nome da molécula é **butan-2-ol**.

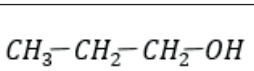
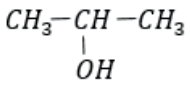
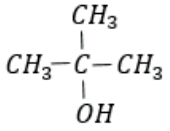


PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
7	**Dupla no Carbono 3**	**Álcool nos Carbonos 2 e 5**
Hept	**3-en**	**2,5-diol**

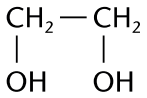
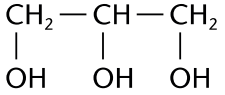
Portanto, o nome da molécula é **3-metil-hept-3-en-2,5-diol**.

Os álcoois podem ser classificados quanto à posição da hidroxila na cadeia principal e ao número de hidroxilas.

a) Quanto à posição da hidroxila na cadeia principal:

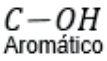
Álcool Primário	
Álcool Secundário	
Álcool Terciário	

b) Quanto ao número de hidroxilas:

Monoálcool	
Diálcool	
Triálcool	

6.5.2 Fenóis

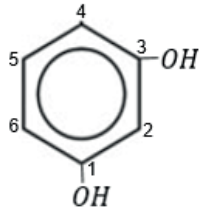
São moléculas que possuem o grupo hidroxila (-OH) ligado a um átomo de carbono do anel aromático:



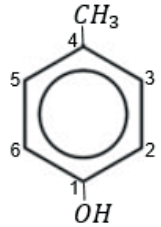
Segundo a IUPAC, na nomenclatura de fenóis, o grupo hidroxila recebe o nome de **hidróxi** seguido do nome do hidrocarboneto. Quando há ramificações e/ou mais de um grupo hidróxi devemos numerar a cadeia, de modo que estejam no carbono de menor número possível.

Exemplos:

Hidroxibenzeno
Fenol



1,3-diidroxibenzeno



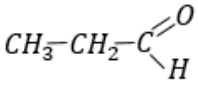
4-metil-1-hidroxibenzeno
4-metil-fenol

6.5.3 Aldeídos

O grupo funcional que caracteriza os aldeídos é o grupo aldoxila:

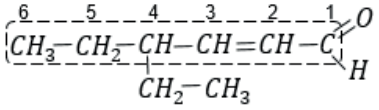
A nomenclatura para aldeídos segue os mesmos critérios das funções orgânicas já apresentadas. O que os diferencia é o sufixo: **-al**. Quando houver ramificações ou insaturações a cadeia será numerada a partir da extremidade que contém o grupo funcional.

Exemplos:



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
3	**Simples**	**Aldeído**
Prop	**an**	**al**

O nome da molécula é **propanal**.

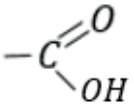


PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
6	**Dupla no Carbono 2**	**Aldeído**
Hex	**2-en**	**al**

Assim, a nomenclatura é **4-etil-hex-2-enal**.

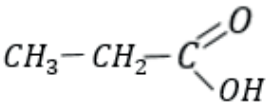
6.5.4 Ácidos Carboxílicos

O grupo funcional que caracteriza essa função é a carboxila:



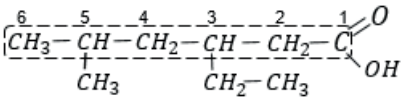
Para nomear os ácidos carboxílicos deve-se iniciar com o termo "**ácido**" antes do nome e o sufixo "**oico**". Analogamente aos aldeídos, numera-se a cadeia carbônica a partir do carbono da função orgânica.

Exemplos:



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
3	**Simples**	**Ácido Carboxílico**
Prop	**an**	**oico**

Portanto, o nome do composto é **ácido propanoico**.



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
6	**Simples**	**Ácido Carboxílico**
Hex	**an**	**oico**

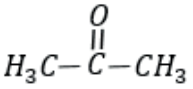
O nome do composto é **ácido 3-etil-5-metil-hexanoico**.

6.5.5 Cetonas

Possui como grupo funcional a carbonila ligada a dois átomos de carbono.

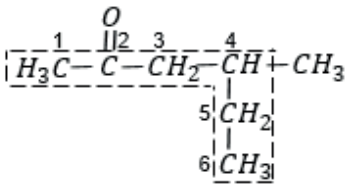
O nome das cetonas segue as mesmas regras para as outras funções, porém com a utilização do sufixo **"ona"**. A numeração da cadeia principal é realizada a partir da extremidade mais próxima ao carbono do grupo funcional (carbonila).

Exemplos:



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
3	**Simples**	**Cetona**
Prop	an	ona

A **propanona** também é conhecida como acetona e possui facilidade em se dissolver tanto em água quanto em solventes orgânicos, ampliando sua gama de aplicação industrial. É muito utilizada em esmaltes, solventes de tintas, aplicações farmacológicas e na extração de óleos de sementes.



PREFIXO	INTERMEDIÁRIO	SUFIXO
Número de Carbonos	Tipo de Ligação	Função Orgânica
6	**Simples**	**Cetona**
Hex	**an**	**ona**

Portanto, o nome do composto é **4-metil-hexan-2-ona**.

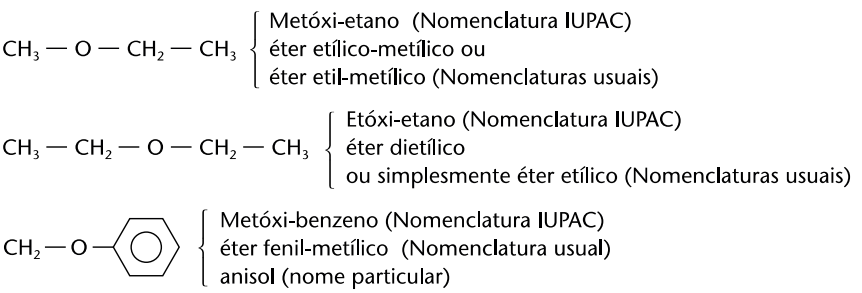
6.5.6 Éteres

São moléculas que possuem um átomo de oxigênio como heteroátomo, ou seja, o oxigênio está entre dois grupos substituintes.

$$R — O — R' \text{ ou } Ar — O — Ar \text{ ou } Ar — O — R,$$

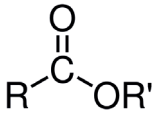
A nomenclatura dos éteres, de acordo com a IUPAC, é iniciada com o prefixo do grupo que possuir o menor de número de carbonos, seguido do sufixo "**oxi**". O segundo grupo, de maior cadeia carbônica, é nomeado de acordo com a regra utilizada para os hidrocarbonetos. Vale ressaltar que para os éteres a nomenclatura particular é bastante utilizada.

Exemplos:



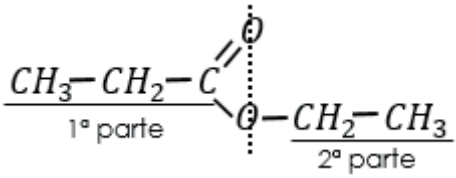
6.5.7 Ésteres

Os ésteres orgânicos são conhecidos por sua vasta aplicação industrial, responsáveis pela maioria dos aromas artificiais de essência de frutas e flores. O grupo funcional dos ésteres é representado por:



A nomenclatura, segundo a IUPAC, também é realizada dividindo a molécula em duas partes, partindo da carbonila. O carbono da carbonila, junto a seu grupo adjacente, compõem a cadeia principal, nomeada de acordo com os parâmetros vistos anteriormente, com sufixo "**ato**". A segunda parte, adjacente ao átomo de oxigênio, é nomeada de acordo com as regras para os grupos substituintes com o sufixo "**a**".

Exemplo:



propanoato de etila

6.6 Compostos orgânicos nitrogenados

Os compostos nitrogenados possuem elevada importância biológica, uma vez que estão presentes na composição estrutural e metabólica dos organismos vivos. A seguir, serão apresentadas as funções orgânicas que contêm nitrogênio em sua estrutura.

6.6.1 Aminas

São compostos que possuem nitrogênio em sua estrutura e didaticamente podem ser pensadas como originadas a partir da substituição de um ou mais hidrogênios da amônia (NH_3). Podem ser classificadas como aminas primárias, secundárias e terciárias.

Em uma amina primária, tem-se a substituição de um átomo de hidrogênio da amônia por um grupo substituinte.	$R{-}NH_2$
Quando são substituídos dois átomos de hidrogênio por grupos substituintes, sejam estes iguais ou diferentes, temos uma amina secundária.	$R_1{-}NH{-}R_2$
Para uma amina terciária há três grupos substituintes substituindo os átomos de hidrogênio.	$R_1{-}\underset{\displaystyle R_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}{-}R_2$

De acordo com as regras da IUPAC, a nomenclatura de uma amina é dada pelos nomes dos grupos substituintes, em ordem alfabética, seguidos do sufixo "**amina**". Caso, haja mais de um grupo substituinte igual, utilizamos os mesmos prefixos citados anteriormente (di, tri, etc.)

Exemplos:

$CH_3{-}NH{-}CH_2{-}CH_3$

etil-metilamina

$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}{-}CH_3$

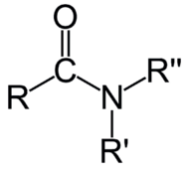
trimetilamina

$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH}{\overset{\displaystyle |}{N}}{-}CH_2{-}CH_3$ (com H_3C e CH_3 ligados a CH)

etil-isopropil-metilamina

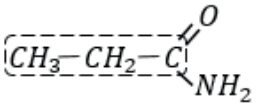
6.6.2 Amidas

O grupo funcional caraterístico das amidas é representado por:

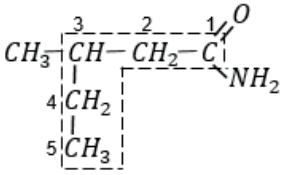


A nomenclatura para as amidas é feita analogamente aos hidrocarbonetos, seguido do sufixo "**amida**".

Exemplos:



propanamida

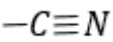


3-metil-pentanamida

Fato importante é que as amidas estão presentes nas ligações peptídicas, que são realizadas entre dois aminoácidos. A ureia é o produto final da degradação das ligações peptídicas (presentes nas proteínas), sendo excretada na urina. Por possuir nitrogênio em sua estrutura, a ureia é sintetizada a fim de obter suplementos alimentares e fertilizantes.

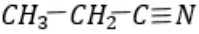
6.6.3 Nitrilas

As nitrilas são compostos orgânicos formados pelo seguinte grupo funcional:

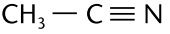


Segundo a IUPAC, o nome das nitrilas é análogo ao dos hidrocarbonetos seguido do sufixo "**nitrila**".

Exemplos:



propanonitrila



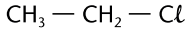
etanonitrila

6.7 Haletos orgânicos

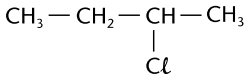
Os haletos orgânicos ou compostos halogenados são compostos orgânicos derivados de hidrocarbonetos que contêm pelo menos um átomo de halogênio na molécula (F, Cl, Br, I).

A nomenclatura dos haletos orgânicos, de acordo com a IUPAC, é feita seguindo as mesmas regras para os hidrocarbonetos e considerando os halogênios como grupos substituintes.

Exemplos:



cloro-etano



2-cloro-butano

Argumentando

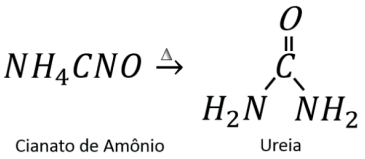
(UNESP-2015) Em todos os Jogos Olímpicos há sempre uma grande preocupação do Comitê Olímpico em relação ao doping. Entre as classes de substâncias dopantes, os betabloqueadores atuam no organismo como diminuidores dos batimentos cardíacos e como antiansiolíticos.
O propranolol foi um dos primeiros betabloqueadores de sucesso desenvolvidos e é uma substância proibida em Jogos Olímpicos.

Analisando a fórmula estrutural do propranolol, assinale a alternativa que apresenta corretamente sua fórmula molecular e as funções orgânicas presentes:
a) $C_{16}H_8NO_2$, amina, álcool e éster.
b) $C_{16}H_8NO_2$, amida, fenol e éter.
c) $C_{16}H_{21}NO_2$, amina, álcool e éter.
d) $C_{16}H_{21}NO_2$, amida, álcool e éter.
e) $C_{16}H_8NO_2$, amina, álcool e éter.

Resposta:
Analisando a fórmula estrutural de linha do propranolol, identifica-se as funções orgânicas éter, álcool e amina. O composto possui a seguinte fórmula molecular $C_{16}H_{21}NO_2$. Portanto, alternativa "c".

6.8 Isomeria

Conforme discutimos anteriormente, no ano de 1828, o químico alemão Friedrich Wöhler (1800-1882) publicou um trabalho apresentando a síntese da ureia através do aquecimento de uma solução aquosa de cianato de amônio. A reação pode ser representada pela seguinte equação química:



Além dessa reação ter sido um importante marco para a queda da Teoria da Força Vital, ela contribui para o desenvolvimento de um conceito fundamental da Química Orgânica chamado Isomeria. A **isomeria** é fenômeno no qual dois compostos químicos diferentes apresentam a mesma composição elementar, ou seja, a mesma fórmula molecular. Portanto, isômeros são duas ou mais substâncias diferentes que possuem a mesma fórmula molecular.

A isomeria é classificada em dois grandes grupos de estudo: plana e espacial.

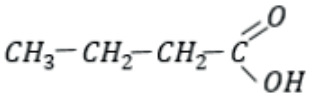
6.8.1 Isomeria plana

A isomeria plana ou constitucional se refere aos casos de isômeros que podem ser diferenciados a partir de sua fórmula estrutural plana, não sendo necessário analisar a conformação espacial dos compostos. Compõem a isomeria plana os casos referentes à isomeria de função, cadeia, posição, metameria (compensação) e tautomeria.

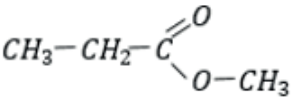
6.8.1.1 Isômeros de função

São compostos com a mesma fórmula molecular, mas que possuem grupos funcionais distintos.

Exemplos:



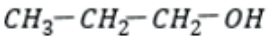
Ácido Carboxílico (Ácido Butanoico)



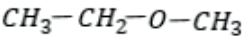
Éster (Propanoato de Metila)

$C_4H_8O_2$

Fórmula Molecular



Álcool (Propan-1-ol)



Éter (Metóxi-etano)

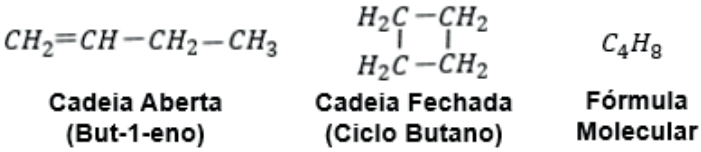
C_3H_8O

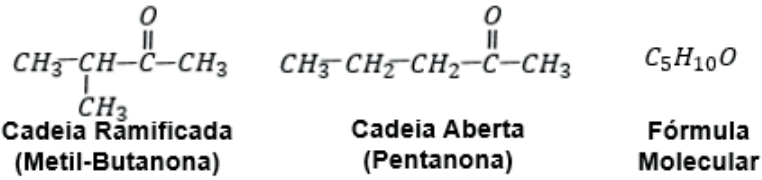
Fórmula Molecular

6.8.1.2 Isômeros de cadeia

Possuem a mesma função orgânica e fórmula molecular, mas cadeias principais diferentes.

Exemplos:



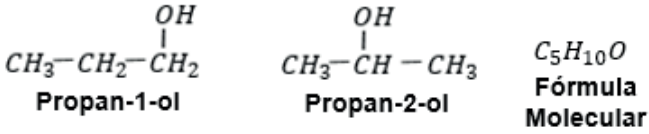


6.8.1.3 Isômeros de posição

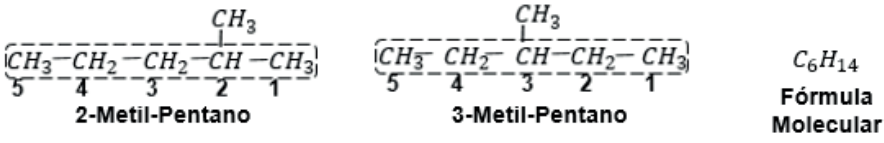
As estruturas diferenciam-se quanto à posição de grupos funcionais ou de insaturações ou de grupos substituintes.

Exemplos:

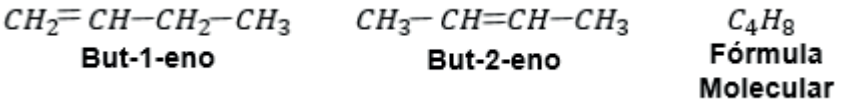
1. *Posição do grupo funcional:*



2. Posição do grupo substituinte:



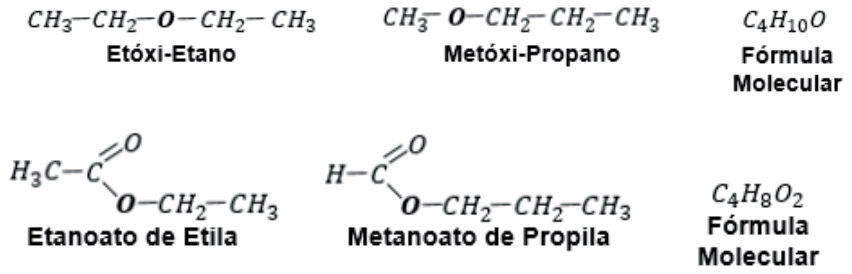
3. Posição da insaturação:



6.8.1.4 Metameria ou compensação

Se refere a isômeros que possuem que apresentam diferentes posições para determinado **heteroátomo**.

Exemplos:

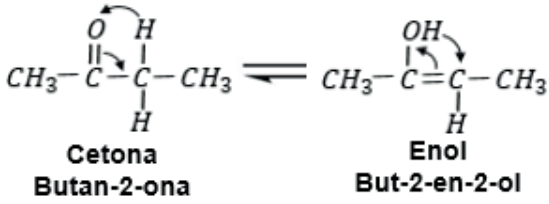


6.8.1.5 Tautomeria

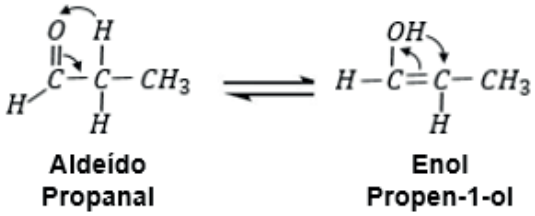
Esse é um caso de isomeria que envolve o conceito de equilíbrio dinâmico, uma vez que as estruturas coexistem em solução. A tautomeria é observada, geralmente, entre cetonas e enóis (**ceto-enólico**) e aldeídos e enóis (**aldo-enólico**).

Exemplos:

Equilíbrio ceto-enólico



Equilíbrio aldo-enólico

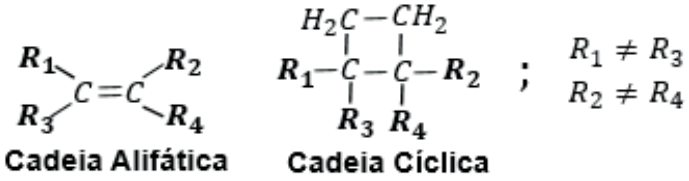


6.8.2 Isomeria espacial

Como o próprio nome nos indica, para notar a ocorrência dessa isomeria necessitamos analisar sua fórmula estrutural espacial, ou seja, no sistema tridimensional. A descoberta dessas isomerias foi responsável por notáveis avanços na Química e na Medicina, como veremos mais adiante. Existem dois tipos de isomerias espaciais: a geométrica (cis-trans) e a óptica.

6.8.2.1 Isomeria geométrica

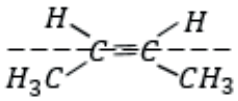
Esse fenômeno ocorre tanto em compostos com cadeias abertas quanto em compostos cíclicos. Vejamos as estruturas genéricas que indicam as condições para ocorrência da isomeria geométrica:



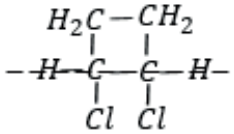
Onde "Ri" indica os diferentes grupos substituintes presentes na estrutura, sendo que os ligantes de um dado carbono devem ser distintos.

Para identificar se o isômero é do tipo cis ou trans traçamos uma "linha imaginária" entre a insaturação para cadeias abertas ou nos carbonos com ligantes diferentes para cadeias cíclicas.

Quando ligantes iguais estiverem no mesmo lado do plano imaginário, dizemos que a estrutura é cis (do grego, cis: juntos):

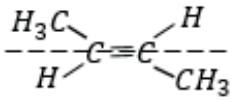


cis-but-2-eno

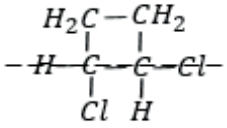


cis-1,2-diclorociclobutano

Já se os ligantes estiverem em lados opostos do plano imaginário, chamamos de isômero trans (do grego, trans: opostos):



trans-but-2-eno



trans-1,2-diclorociclobutano

6.8.2.2 Isomeria óptica

A polarização da luz é o fenômeno em que um feixe de luz não polarizada, ao passar por um polarizador, fique polarizada, isto é, passa a vibrar em um único plano.

Quando incidida sobre algumas substâncias a luz polarizada pode sofrer desvios. Chamamos de opticamente ativas as moléculas que possuem essa propriedade. As que desviam o plano da luz polarizada para a direita são conhecidas como dextrógiras e para a esquerda levógiras. Esses desvios são identificados através de um aparelho denominado polarímetro.

As moléculas que desviam a luz polarizada possuem como característica estrutural em comum a assimetria, essa propriedade é identificada através da presença de um carbono assimétrico ou quiral, que possui os quatro ligantes diferentes.

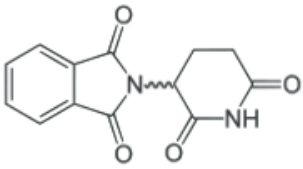
Carbono quiral

Indicamos a presença de um carbono quiral com um asterisco (*). Cada carbono quiral pode gerar duas estruturas espaciais isômeras: o isômero dextrógiro (d) e o levógiro (l). O número de isômeros opticamente ativos é calculado pela seguinte equação:

$$IOA = 2^n$$

IOA ⟶ isômeros opticamente ativos.
n ⟶ número de carbonos quirais.

Um caso envolvendo a isomeria óptica que ficou conhecido mundialmente foi o da talidomida, que é um medicamento. Sua primeira utilização ocorreu na Alemanha em 1957, com a função sedativa e hipnótica. Um dos isômeros possuía a função desejada, no entanto o outro possuía efeitos teratogênicos, causando má formação nos fetos. A deficiência causada pela talidomida ficou conhecida como focomelia. Logo que descobriram seus efeitos colaterais em gestantes, removeram da lista de medicamentos indicados.



Talidomida

6.9 Noções básicas sobre polímeros

Os polímeros são definidos como sendo grandes moléculas, de massas moleculares da ordem de 1.000 a 1.000.000 m, em cuja a estrutura se encontram unidades químicas simples repetidas.

Os polímeros são obtidos por meio da reação de polimerização, que consiste na transformação de um grande número de pequenas moléculas denominadas monômeros, conforme ilustra a equação abaixo:

$$n\,H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[\Delta,\,P]{\text{catalisador}} \left[CH_2 - CH_2 \right]_n$$

etileno — polietileno

Em que **n** representa um número muito grande da ordem de 100 mil.

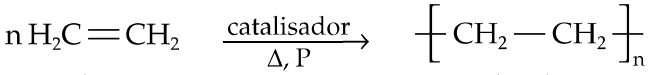
Essas macromoléculas podem ser encontradas tanto na natureza quanto produzidas sinteticamente. Temos polímeros naturais como proteínas, látex, carboidratos, lipídios e celulose. Já para os polímeros sintéticos, ou seja, produzidos em laboratórios ou indústrias, temos como exemplos o teflon, polietileno, PET, PVC, náilon, entre outros.

As reações poliméricas ocorrem de duas formas distintas: por adição ou condensação.

6.9.1 Polímeros de adição

Para a produção desses polímeros são utilizadas substâncias que possuam cadeia insaturada. Assim, durante a polimerização ocorre o rompimento da ligação dupla e a formação de ligações simples. A nomenclatura dos polímeros é feita adicionando o prefixo "poli" ao nome do monômero.

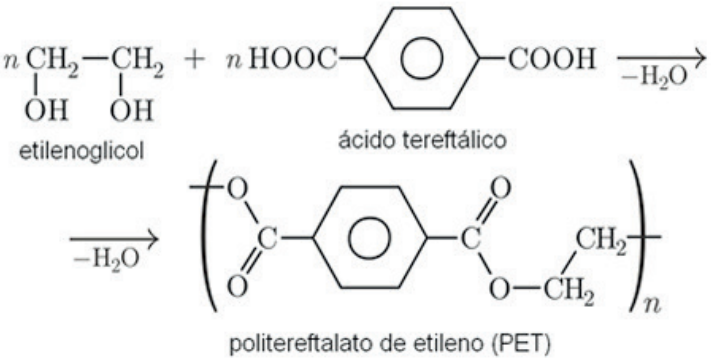
Exemplo:



6.9.2 Polímeros de condensação

São polímeros formados pela reação entre dois monômeros que possuam grupos funcionais capazes de sofrer reação de condensação, ocorrendo a eliminação de moléculas pequenas durante o processo, como a água.

Como exemplo temos a formação dos **poliésteres,** em que o ácido tereftálico reage com o etileno glicol (etanodiol), liberando água. A reação é representada pela seguinte equação:



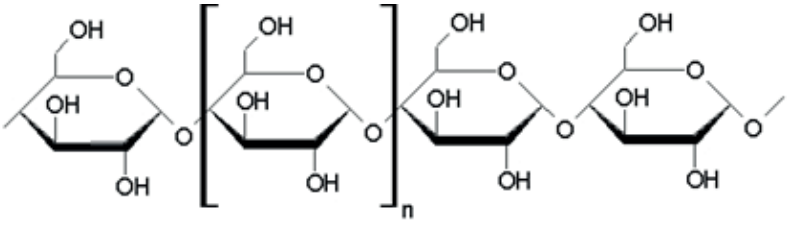
6.9.3 Amido, glicogênio e celulose

Como citado na seção anterior, os polímeros naturais são macromoléculas formadas por reações entre pequenas estruturas (monômeros). O amido, o glicogênio e a celulose são exemplos de polissacarídeos (polímeros naturais de condensação), que possuem elevada importância biológica, tanto estrutural quanto metabólica, formados por moléculas de **glicose**. As principais diferenças são encontradas em suas funções biológicas e na maneira que as moléculas de glicose estão dispostas no polímero.

6.9.3.1 Amido

É um polissacarídeo de reserva da célula vegetal formado pela amilose (cadeias abertas compostas por moléculas de α–glicose) e a amilopectina (cadeias longas e ramificadas de α–glicose), sendo a principal forma de armazenamento de energia das plantas. Possui elevada massa molecular, está presente, principalmente, em tubérculos, frutos, raízes e sementes e, portanto, em alimentos como arroz, batata, milho, ervilha e farinha. Na sua formação ocorre a condensação de moléculas de glicose, obtendo água como resíduo.

A estrutura do amido é dada a seguir:



A digestão do amido é dada de forma lenta e ocorre por hidrólise, na saliva e no estômago, por uma enzima denominada **amilase**:

$$\underset{\text{Amido}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow[\text{pH ácido}]{\text{Amilase}} \underset{\text{Glicose}}{(C_6H_{12}O_6)_n}$$

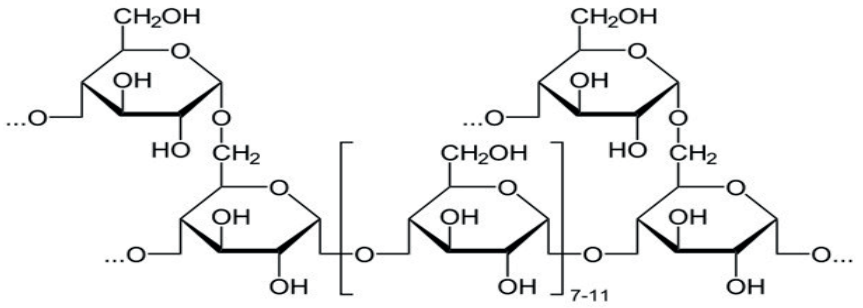
O amido possui elevada aplicação na indústria alimentícia, uma vez que auxilia na modificação das propriedades físico-químicas dos produtos, regulando o teor de umidade, textura, aparência e consistência.

6.9.3.2 Glicogênio

São as principais substâncias de reserva de energia, principalmente, das células animais, sendo armazenados no fígado e nos músculos. São altamente hidra-

tados, pois apresentam muitos grupos hidroxilas (-OH) expostos. Possui um elevado número de ligações α(1,6), conferindo um alto grau de **ramificação** à estrutura da molécula.

A estrututa do glicogênio é dada por:

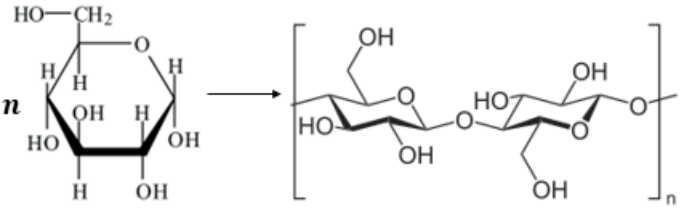


A "quebra" do glicogênio para produção de energia também é realizada por hidrólise, através das enzimas α e β-amilases. Os produtos obtidos são a glicose e a maltose, que é composta por duas moléculas de glicose.

6.9.3.3 Celulose

Também é formada por moléculas de glicose, porém sua função biológica é estrutural, sendo um dos constituintes das paredes celulares das células vegetais. São fibras insolúveis em água e não podem ser digeridas pelos seres humanos. Possui importantes aplicações industriais, como a produção de papel, seda artificial e alguns tipos de plásticos.

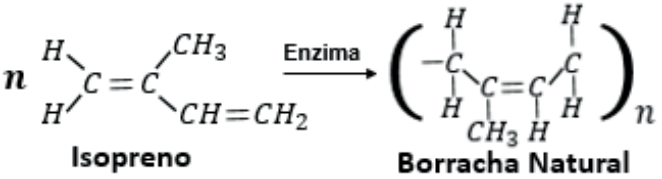
A reação de síntese da celulose é dada pela seguinte equação:



6.9.4 Borracha natural e sintética

A **borracha natural** é obtida da árvore conhecida como "seringueira" através de um corte feito em seu caule, coletando um líquido branco viscoso, mais conhecido por **látex**.

O monômero é o isopreno (2-metil-1,3-butadieno) que sofre polimerização de adição, dando origem às cadeias carbônicas que compõem a borracha natural:

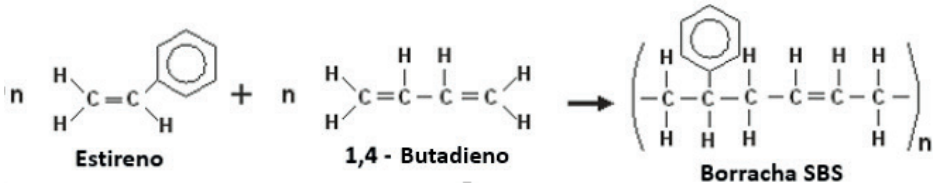


A produção da borracha natural é dada pela precipitação do látex obtido da seringueira, dando origem a uma massa viscosa, a qual se torna quebradiça em dias frios e pastosa em dias quentes, limitando suas aplicações cotidianas. A principal utilização é dada por sua característica elástica, podendo esticar até 800% do seu tamanho natural.

No século XIX, Charles Goodyear (1800-1860) desenvolveu o processo de **vulcanização**, que consiste no aquecimento da borracha com enxofre (S), originando pontes de sulfeto na estrutura. Essas atribuem uma característica elástica que permitem dimensões estáveis e habilidade para suportar variações de temperatura. Essa ideia revolucionou a utilização da borracha natural e foi aprimorada ao longo dos anos.

Além disso, foram desenvolvidos materiais que fossem mais resistentes a variações de temperatura, que também são polímeros, porém sintetizados em laboratório, denominados **borracha sintética**. Esse material possui propriedade elástica, sendo produzido a partir do estireno e do butadieno, que são monômeros distintos. A borracha sintética também pode ser submetida à vulcanização.

A seguir temos o exemplo da borracha SBS, muito utilizada em "bandas de rodagem" de pneus, por sua resistência ao atrito:

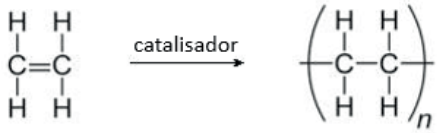


6.9.5 Polímeros sintéticos

Como já citado anteriormente, os polímeros sintéticos são aqueles produzidos em indústrias e laboratórios. Nessa seção trataremos dos principais **polímeros sintéticos** com vasta aplicação industrial e matéria-prima de uma gama de produtos utilizados no cotidiano.

6.9.5.1 Polietileno

Obtido a partir do etileno (eteno), é responsável pela grande maioria dos plásticos produzidos. Isso ocorre porque é um polímero de fácil obtenção, baixo custo e quimicamente inerte, possibilitando o armazenamento de inúmeras substâncias. São muito utilizados na produção de galões de armazenamento e capas para fios elétricos, por possuir resistência considerável à alta tensão.

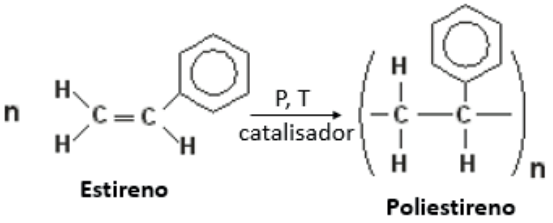


Eteno **Polietileno**

6.9.5.2 Poliestireno

Existem três tipos diferentes desse polímero: poliestireno, poliestireno de alto impacto e poliestireno expandido (isopor). O primeiro possui uma aparência semelhante ao vidro, devido ao seu elevado índice de refração e é formado por anéis benzênicos que conferem uma maior rigidez à estrutura. Utilizados na confecção de copos descartáveis, embalagens de pós-compactos e materiais laboratoriais (seringas e pipetas de descartáveis). O poliestireno de alto impacto é produzido a partir do poliestireno, com a adição de 10% de polibutadieno, sendo aplicado em materiais ais resistente como cabides, brinquedos e embalagens de pastas. Por fim, o poliestireno expandido, mais conhecido como isopor, é produzido com a adição de gases durante a polimerização, expandindo – o. Sua aplicação é dada em produtos que necessitam de isolamento térmico ou elétrico.

A fórmula geral do poliestireno é dada por:

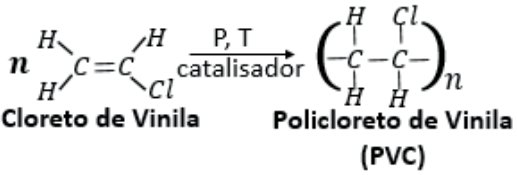


6.9.5.3 Policloreto de Vinila (PVC)

Possui como unidade básica o monômero conhecido como **cloreto de vinila**, que é derivado integralmente do petróleo. A reação de polimerização possibilita a formação de PVC de alta e baixa densidade. A alta densidade confere característica rígida ao produto, enquanto que a baixa densidade é responsável por sua flexibilidade.

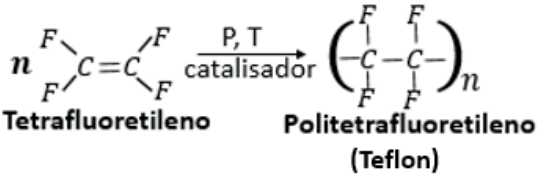
A partir dos produtos rígidos é possível obter os tubos para encanamento. Já a adição de plastificantes origina o PVC flexível, responsável por produtos que imitam couro.

A reação de polimerização é representada da seguinte maneira:



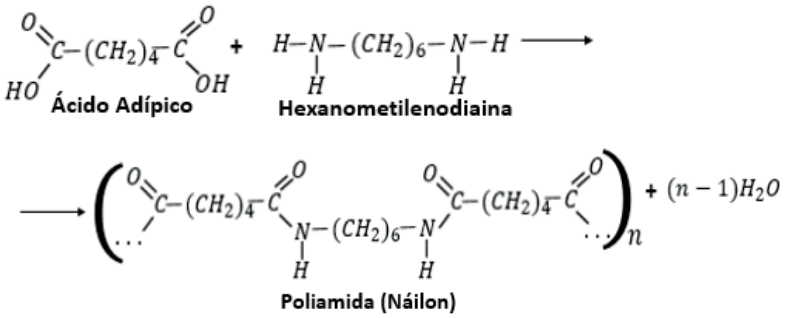
6.9.5.4 Politetrafluoretileno (Teflon)

Formado a partir do tetrafluoretileno, é utilizado como revestimento antiaderente em panelas, conferindo resistência a altas temperaturas e aspecto escorregadio.



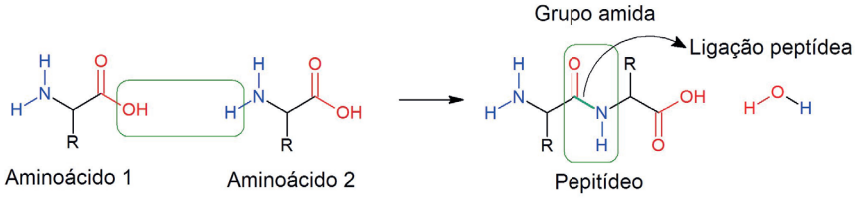
6.9.5.5 Poliamida (Náilon)

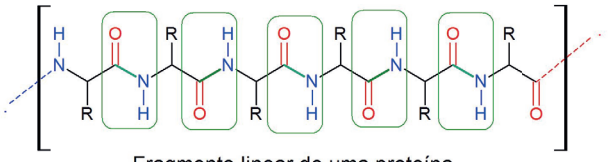
Foi a primeira fibra têxtil sintética produzida, é utilizada na confecção de roupas, tecidos e fibras em geral. O polímero é formado por uma reação de condensação entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina:



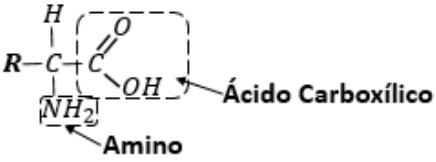
6.10 Proteínas e enzimas

As proteínas são polímeros formados por aminoácidos, que se unem polimericamente por meio de **ligações peptídicas** (amídicas), conforme representação abaixo:





Os aminoácidos possuem um grupo amino, ácido carboxílico e um grupo substituinte, que varia para diferentes aminoácidos, são encontrados no organismo e classificados como naturais ou essenciais. Aqueles que são produzidos pelo próprio ser heterótrofo são denominados **naturais**, já os **essenciais** são obtidos através dos alimentos. A estrutura genérica de um aminoácido é dada a seguir:



Os tipos e a sequência que os aminoácidos estão dispostos indicam os diferentes tipos de proteínas, cada uma com uma função e uma forma espacial distinta no organismo. Dentre suas funções destacam-se a estrutural e a enzimática.

As proteínas que exercem papel **estrutural** são de extrema importância para os organismos vivos, conferindo resistência, propriedades de contração, viscosidade, impermeabilização e transporte de gases. Os principais exemplos são o colágeno, a actina e miosina, albumina, hemoglobina e queratina.

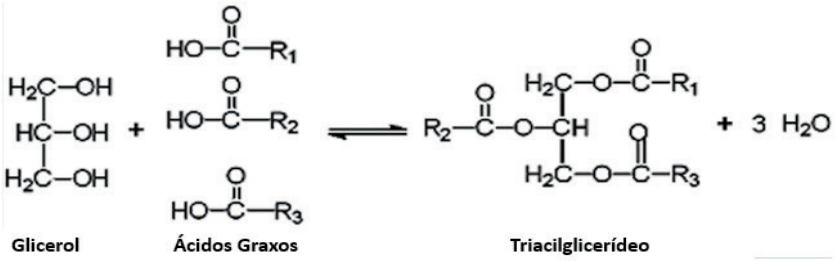
A função **enzimática** é fundamental, uma vez que as enzimas são **catalisadores biológicos** responsáveis por possibilitar as reações dentro do organismo. A enzima liga-se ao **substrato** (reagente), ocorrendo a reação e, em seguida, libera o produto. As enzimas possuem alto grau de **especificidade** no organismo e funcionam de acordo com o modelo conhecido como "chave e fechadura", ou seja, a enzima seria como uma fechadura específica para cada substrato, que seriam como chave. Assim, cada enzima reage com um determinado substrato, originando um produto específico. Seguem os esquemas da ação enzimática no organismo:

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightleftharpoons E + P$$

As enzimas também são específicas quanto às condições de reação. A função biológica adequada é exercida quando a temperatura e o pH estão ajustados de acordo com as características da enzima, conhecidos com **pH e temperatura ótimos**.

6.11 Lipídios

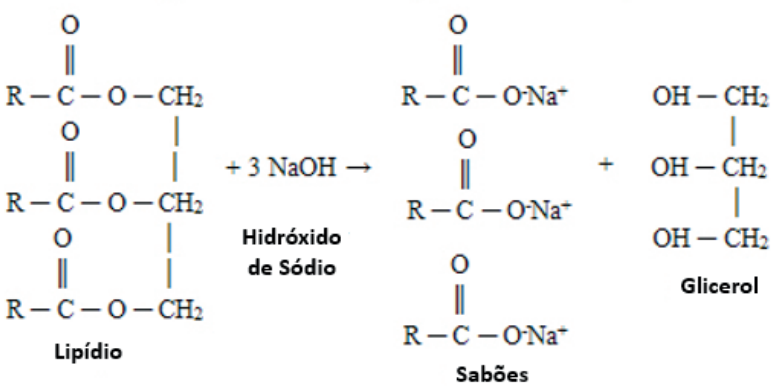
Os óleos e gorduras pertencem ao grupo dos lipídios ou triacilgliceróis e possuem origem animal ou vegetal. São compostos são originados da reação de esterificação entre 3 moléculas de ácidos graxos e o glicerol.



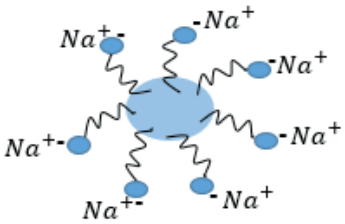
O que diferencia os óleos das gorduras são os substituintes R_1, R_2 e R_3. Os **óleos** possuem pelo menos dois substituintes **insaturados** e encontram-se na fase líquida em condições ambientes. Já as **gorduras** possuem os substituintes **saturados** e nas mesmas condições ambientes são encontradas no estado sólido. Ambos possuem características hidrofóbicas por serem apolares e solúveis em solventes orgânicos.

6.12 Sabão

Basicamente os sabões são substâncias que possuem caráter **anfifílico**, ou seja, conseguem se ligar tanto com solventes polares como com solventes apolares. Os **sabões** são formados através da **reação de saponificação**, onde um óleo ou gordura reage com uma base inorgânica (hidróxido), por meio de aquecimento. A reação de um lipídio com o NaOH é mostrada na equação abaixo:



A capacidade de limpeza dos sabões e detergentes depende da sua capacidade de formar emulsões com materiais solúveis nas gorduras. Na emulsão, as moléculas de sabão ou detergente envolvem a "sujeira" de modo a colocá-la em um envelope solúvel em água, a **micela**, conforme representação abaixo**:**



Cadernos dos Cursinhos Pré-Universitários da UNESP

ISBN 978-85-7983-824-8

FUNDAÇÃO vunesp

PROEX
PRÓ-REITORIA DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA

unesp
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Reitoria